

Die Bindung des Wassers in Zeolithen)

Von OSKAR GLEMSER.

Mit 8 Abbildungen im Text.

Die Bindung des Wassers in Zeolithen ist bereits mehrfach untersucht worden. Bei der isothermen Entwässerung nach van BEMMELEN¹⁾ erhielt TAMMANN²⁾ einen kontinuierlichen Verlauf der Abbaukurve, ein Hinweis auf definierte Hydrate war also nicht gegeben. Ähnliche Ergebnisse zeitigte das optische Verhalten in Abhängigkeit vom Entwässerungsgrad, indem mit zunehmender Entwässerung die Winkel der optischen Achsen entsprechend geändert werden⁴⁾.

Der kontinuierliche Verlauf der Entwässerungskurven der Zeolithe gleicht denen vieler Oxydhydrate, bei denen HÜTTIG⁵⁾ die Gültigkeit der osmotischen Gleichung und die analoge Beziehung zwischen den spezifischen Wärmen und dem Wassergehalt nachwies, so daß man eine osmotische Bindung, d. h. freie Beweglichkeit des Wassers in solchen Oxydhydraten annehmen mußte. Infolgedessen sah man das zeolithisch gebundene Wasser ebenfalls als freibeweglich an, betrachtete es als nicht an besondere Gitterstellen gebunden und deshalb im Kristallgitter „vagabundierend“.

Hingegen fanden aber BLASCHKE und BEUTELL⁶⁾ sowie STOKLOSSA⁷⁾ ausgeprägte Hydratstufen, die jedoch von WEIGEL⁸⁾ und SCHEUMANN⁹⁾ bei ihren Wässerungs- und Entwässerungsversuchen nicht bestätigt werden konnten. Sie erhielten Knickpunkte auf den Kurven an Stellen, wo ein bestimmtes Verhältnis von Wassergehalt zu Silikatgehalt vorhanden ist. WEIGEL sieht deshalb die Zeolithe als feste Lösungen an: Wasser und Silikat durchdringen sich in molekularer Feinheit.

¹⁾ Vgl. O. GLEMSER, Naturw. 29, 769 (1941).

²⁾ J. van BEMMELEN, Journ. f. prakt. Chem. 46, 497 (1892).

³⁾ G. TAMMANN, Ztschr. physik. Chem. 27, 323 (1898).

⁴⁾ F. RINNE, N. Jahrb. Mineralog. 1899, I, 1; Fortschr. d. Mineral. 3, 164 (1913).

⁵⁾ G. F. HÜTTIG, Zusammenfass. Literat. in FRICKE-HÜTTIG, Hydroxyde und Oxydhydrate, Leipzig 1937.

⁶⁾ K. BLASCHKE u. A. BEUTELL, Zbl. f. Mineralog. 1915, 4, 142, 195.

⁷⁾ G. STOKLOSSA, N. Jahrb. f. Mineralog. Beil. Bd. 42, 1 (1917).

⁸⁾ O. WEIGEL, Zbl. f. Mineral. 1922, 164, 201; Sitzungsber. Marb. Ges. 1919, 5. Okt.

⁹⁾ K. H. SCHEUMANN, Ber. Verh. Sächs. Ges. d. Wiss. 73, 1 (1923).

Aus der ungehinderten Abgabe und Wiederaufnahme des Wassers und wegen der leichten Austauschbarkeit der Alkali- und Erdalkalitionen nahm man bei den Zeolithen einen schwammartigen Aufbau an. Diese Vorstellung wurde durch die neuerdings erfolgten röntgenographischen Strukturbestimmungen weitgehend bestätigt.

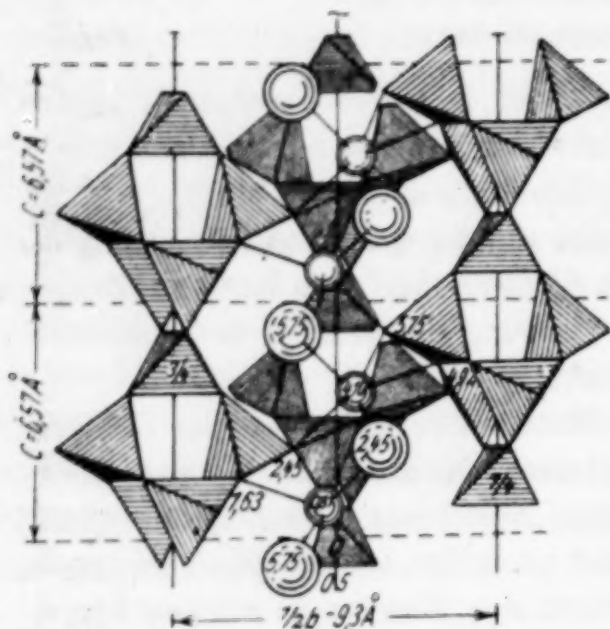


Abb. 1. Struktur des Natroliths projiziert auf die (100)-Ebene; Baupropagandenketten ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}$) sind parallel der c-Achse. Kleine Kugeln bedeuten Na^+ -Ionen, größere Kugeln H_2O -Moleküle.

beim Skolezith¹¹⁾ oder beim Chabasit¹²⁾ ist ein Teil der Wassermoleküle im Gitter verschieden angeordnet. In den beim Chabasit durch ringförmige Anordnung der Silicium-Aluminium-Sauerstofftetraeder gebildeten Kanälen parallel (111) sind die Calciumionen und Wassermoleküle eingelagert. Jedes Calciumion ist in Berührung mit drei Wassermolekülen, während die restlichen Wassermoleküle als nächste Nachbarn Sauerstoffatome haben. Diese verschiedene Bindung des Wassers fand auch GRÜNER¹³⁾, als er das Ammoniak-Extraktionsverfahren von Biltz auf Zeolithe anwandte.

Die vom Verfasser entwickelte dielektrische Methode¹⁴⁾ konnte mit Erfolg an typischen Oxydhydratsystemen wie $\text{ThO}_2/\text{H}_2\text{O}$, $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}$ u. a. nachweisen, daß bis auf einen geringen Rest alles Wasser in beweglicher Form, nicht ortsfest gebunden ist. Wäre das zeolithisch gebundene Wasser mit dem von Oxydhydraten vergleichbar, dann müßte es bei der Messung sich ähnlich wie bei diesen verhalten.

¹⁰⁾ W. H. TAYLOR, C. A. MEEK u. W. W. JACKSON, Z. Kristallogr. 84, 373 (1933).

¹¹⁾ M. H. HEY u. F. H. BANNISTER, Mineralog. Mag. 24, 227 (1936).

¹²⁾ J. WYART, Bull. Soc. franç. Minéral. 56, 81 (1933).

¹³⁾ E. GRÜNER, Z. anorgan. Chem. 211, 385 (1933).

¹⁴⁾ O. GLEMSE, Ztschr. Elektrochem. 44, 341 (1938).

Abbildung 1 zeigt die Struktur des Natroliths nach TAYLOR¹⁰⁾. Natrolith der Formel $\text{Na}_2[\text{Si}_3\text{Al}_2\text{O}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ baut sich aus Tetraederketten von SiO_4 und AlO_4 auf. Je zwei und zwei der Tetraeder förmieren sich zu einem Viererring; die Ringe werden durch ein SiO_4 -Tetraeder verbunden, von dem zwei Sauerstoffionen dem unteren und zwei dem oberen Ring angehören. Der so gebildete Strang $\text{Si}_3\text{Al}_2\text{O}_{10}$ liegt parallel der c-Achse, nach der Seite sind die Stränge ebenfalls durch gemeinsame Sauerstoffionen miteinander verbunden. Der sich daraus ergebende sperrige Aufbau des Natroliths weist in Richtung der c-Achse kanalartige Hohlräume auf, in denen sich in schraubenartiger Anordnung die Wassermoleküle und die Natriumionen befinden. Eine ähnliche Struktur besitzt Analcim, bei anderen Zeolithen wie z. B.

In der vorliegenden Arbeit wurden nun verschiedene Zeolithe zur Untersuchung herangezogen und es ergab sich, daß diese sich anders wie die Oxydhydrate verhalten.

Folgende Zeolithe wurden verwendet:

Heulandit: Fundort Berufjord, Island.

Chabasit: Fundort Rübendörfel bei Aussig.

Desmin: Fundort Striegau in Schlesien.

Natrolith: Fundort Salesl bei Aussig.

Analcim: Fundort Seißer Alpe in Südtirol.

Es waren durchwegs einheitliche Stücke¹⁵⁾, die zunächst hirsekorngroß zerkleinert und dann mit der Lupe ausgelesen wurden. Die Zusammenstellung der Analysen findet man in Tabelle 1¹⁶⁾.

Tabelle 1.
Zusammensetzung der Zeolithe.

Zeolith	Heulandit	Chabasit	Desmin	Natrolith	Analcim
Mole					
SiO ₂	6	6	6	3	4
Al ₂ O ₃	0,95	1,25	1,0 (0,04 Fe ₂ O ₃)	0,95	0,95 (0,13% Fe ₂ O ₃)
CaO	0,76	1,26	0,76	0,06	0,08
MgO	—	—	—	0,01	—
K ₂ O	—	0,10	0,02	0,01	—
Na ₂ O	0,29	—	0,21	1,08	0,76
H ₂ O	5,96	9,08	6,86	2,11	2,15
Σ %	100,43	100,04	100,2	100,56	100,05

Zur Messung wurden die Mineralien in einer Achatreibschale sehr fein gepulvert und dann sofort (zur Vermeidung von Wasserdampfaufnahme aus der Luft in den Kondensator gebracht. Durch Erhitzen in dünner Schicht entstanden aus den Zeolithen Präparate von geringerem Wassergehalt, die noch heiß in auf die gleiche Temperatur erhitze Jenaer Glasstöpselflaschen gefüllt wurden. Diese wurden im Exsikkator über konzentrierter Schwefelsäure aufbewahrt.

Die Beschreibung der Meßmethodik geschah bereits ausführlich in einer vorhergehenden Arbeit¹⁴⁾. Statt der Kapazitätsmeßbrücke nach Nernst kam in manchen Fällen auch das Dielekrometer¹⁷⁾ zur Anwendung; die Ergebnisse waren dieselben.

Um den Meßeffect der Präparate untereinander und mit denen der früher gemessenen Oxydhydrate vergleichen zu können, erwies es sich als notwendig, die Schüttgewichte zu bestimmen¹⁴⁾, weil die Substanzen in Paraffinöl im Kondensator suspendiert wurden und nicht die Dielektrizitätskonstante der Substanz, sondern der Dielektrizitätswert der Suspension gemessen wurde.

¹⁵⁾ Geliefert von Dr. MAUCHER, Mineralienhandlung in München.

¹⁶⁾ Frl. cand. chem. G. LUTZ unterstützte mich bei der Ausführung d. Anal.

¹⁷⁾ Hersteller: HAARDT AG, Düsseldorf.

Beschreibung der Meßergebnisse.

1. Heulandit: a) Fundort Berufjord Island, farblose, durchsichtige,

blättrige Aggregate von perlmuttartigem Glanz. In Tabelle 2 sind die zur Messung gekommenen Heulanditpräparate verzeichnet, in Abbildung 2 findet man die dazu gehörenden Kurvenbilder.¹⁸⁾

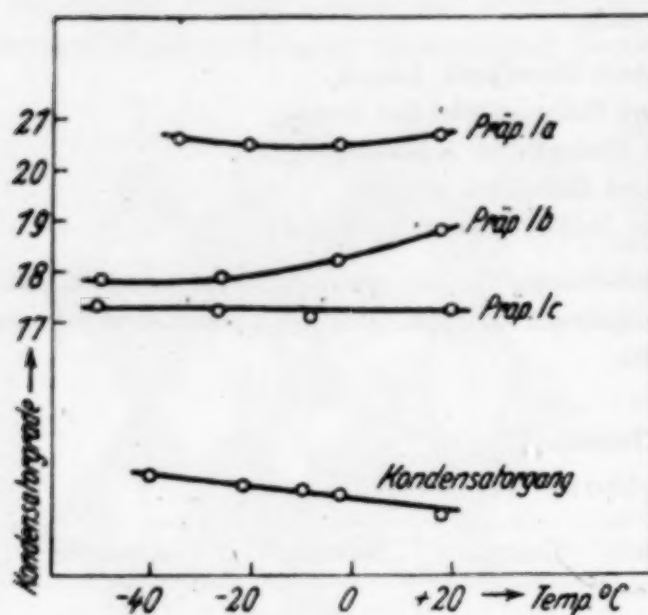
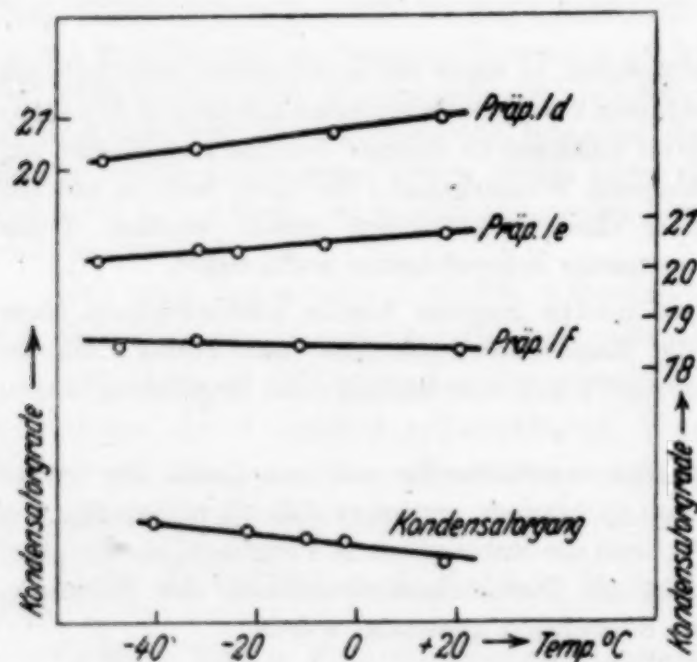


Abb. 2. Heulandit und Entwässerungsprodukte.

Tabelle 2.
Heulandit aus Berufjord.

Präparat	Ia	Ib	Ic
Wassergehalt	17,20%	11,17%	9,50%
Herstellung	—	aus Ia 5 Stdn bei 150° C	aus Ia 5 Stdn bei 192° C



b) Zum Vergleich wurden in Abbildung 3 die Kurvenbilder eines Heulandits — Fundort Fassatal in Südtirol — aufgenommen. Er bildete ziegelrote Prismen. Die daraus hergestellten Präparate finden sich in Tabelle 3.

Abb. 3. Heulandit und Entwässerungsprodukte.

¹⁸⁾ Der Verlauf des Kondensatorgangs ist bei allen Abbildungen zum Vergleich eingezeichnet worden.

Tabelle 3.
Heulandit aus Fassatal.

Präparat	Id	Ie	If
Wassergehalt	15,5%	12,27%	10,7%
Herstellung	—	aus Id 3 Stdn bei 110° C	aus Id 3 Stdn bei 150° C

Heulandit-Präparat Ie mit 9,5% Wassergehalt gibt fast denselben Kurvenverlauf wie der Kondensatorgang; hier ist man an der Grenze des Gehalts an beweglichem Wasser angelangt. Der Heulandit vom Fassatal verhält sich nahezu gleich.

2. Chabasit: Fundort Rübendörfel bei Aus-sig; schneeweiße würfel-ähnliche Aggregate. Die Meßergebnisse sind aus Abbildung 4 zu entnehmen, dazu gehört Tab. 4.

Abb. 4. Chabasit und Entwässerungsprodukte. (Die gegenüber einer Kurve stehenden Zahlen auf den beiden Ordinaten bezeichnen die zugehörigen Kondensatorgrade. Aus Gründen der Übersicht sind die Kurven auseinander gezogen worden.)

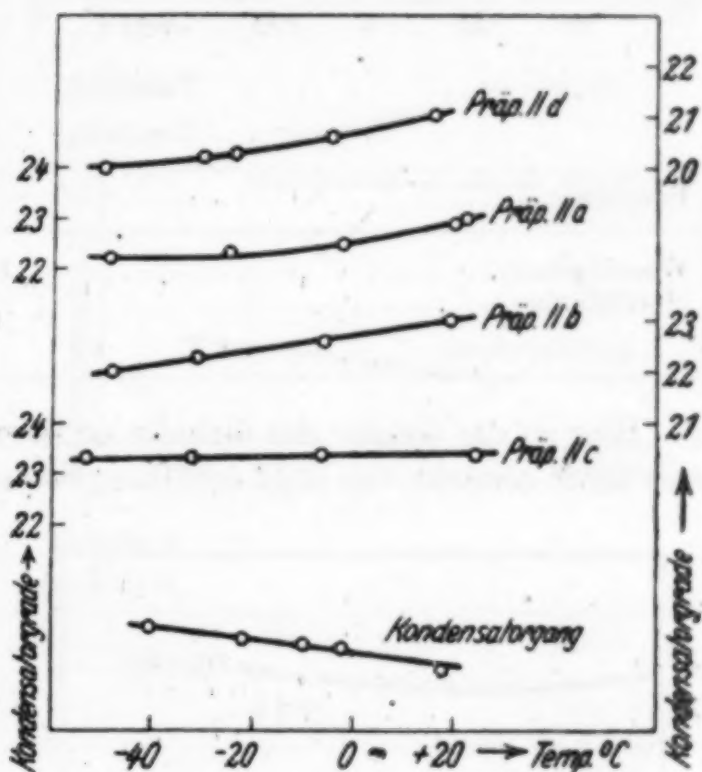
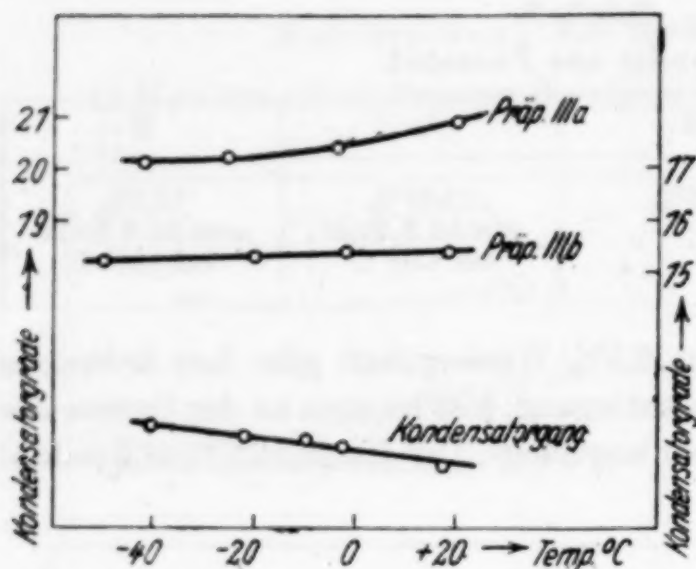


Tabelle 4.
Chabasit.

Präparat ...	IIa	IIb	IIc	IId
Wassergehalt.	22,3%	16,8%	10,4%	25,94%
Herstellung .	—	aus IIa 5 Stdn bei 110° C	aus IIa 5 Stdn bei 170° C	—

Bei diesem Chabasit ist die Grenze des Gehalts an beweglichem Wasser bei 10,4% nahezu erreicht. Präparat IId ist ein Chabasit vom gleichen Fundort, nur mit etwas verschiedenem Wassergehalt. Er verhält sich analog IIa.



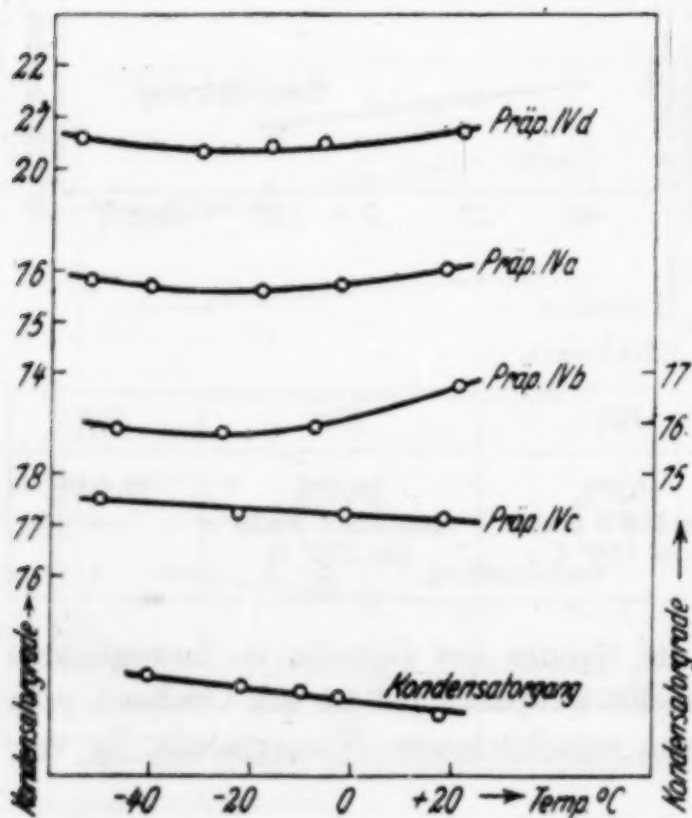
3. Desmin: Fundort Striegau in Schlesien; stengelig-strahlige Aggregate von honigbrauner Farbe. Präparate siehe Tabelle 5, Meßergebnisse Abb. 5.

Abb. 5. Desmin und Entwässerungsprodukt.

Tabelle 5.
Desmin.

Präparat	IIIa	IIIb
Wassergehalt	18,90%	12,25%
Herstellung	—	aus IIIa 5 Stdn bei 115° C

Hier ist die Grenze des Gehalts an beweglichem Wasser bei 12,25% noch nicht erreicht. Sie liegt schätzungsweise bei etwa 10—11% Wasser.



4. Natrolith: Fundort Salesl bei Aussig; schneeweiße dünne Nadeln. Präparate siehe Tabelle 6, Meßergebnisse Abbildung 6. Präparat IVd ist ein Natrolith aus Leitmeritz (Sudetenland); er bildete weiße, kurze prismatische Nadeln.

Abb. 8. Natrolith und Entwässerungsprodukte. (Die gegenüber einer Kurve stehenden Zahlen auf den beiden Ordinaten bezeichnen die zugehörigen Kondensatorgrade. Aus Gründen der Übersicht sind die Kurven auseinander gezogen worden.)

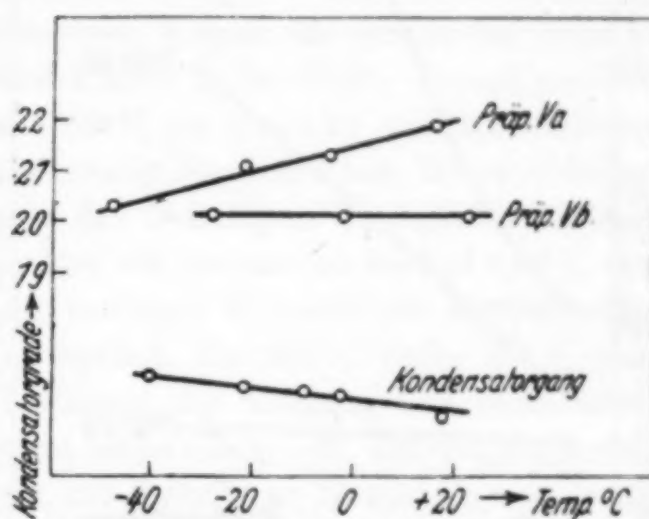
Tabelle 6.
Natrolith.

Präparat ...	IVa	IVb	IVc	IVd
Wassergehalt	10,1%	9,55%	9,41%	10,1%
Herstellung .	—	aus IVa 5 Stdn bei 150° C	aus IVa 5 Stdn bei 188° C	—

Präparat IVc mit 9,41% Wasser enthält kein bewegliches Wasser mehr; die Grenze liegt zwischen 9,41% und 9,55% Wasser. Natrolith aus Leitmeritz gibt einen ähnlichen Kurvenverlauf wie Natrolith aus Salesl.

5. Analcim: Fundort Seisser Alpe in Südtirol; fleischrote, würfelförmige Aggregate. Präparate siehe Tabelle 7, Meßergebnisse Abbildung 7.

Abb. 7. Analcim und Entwässerungsprodukt.

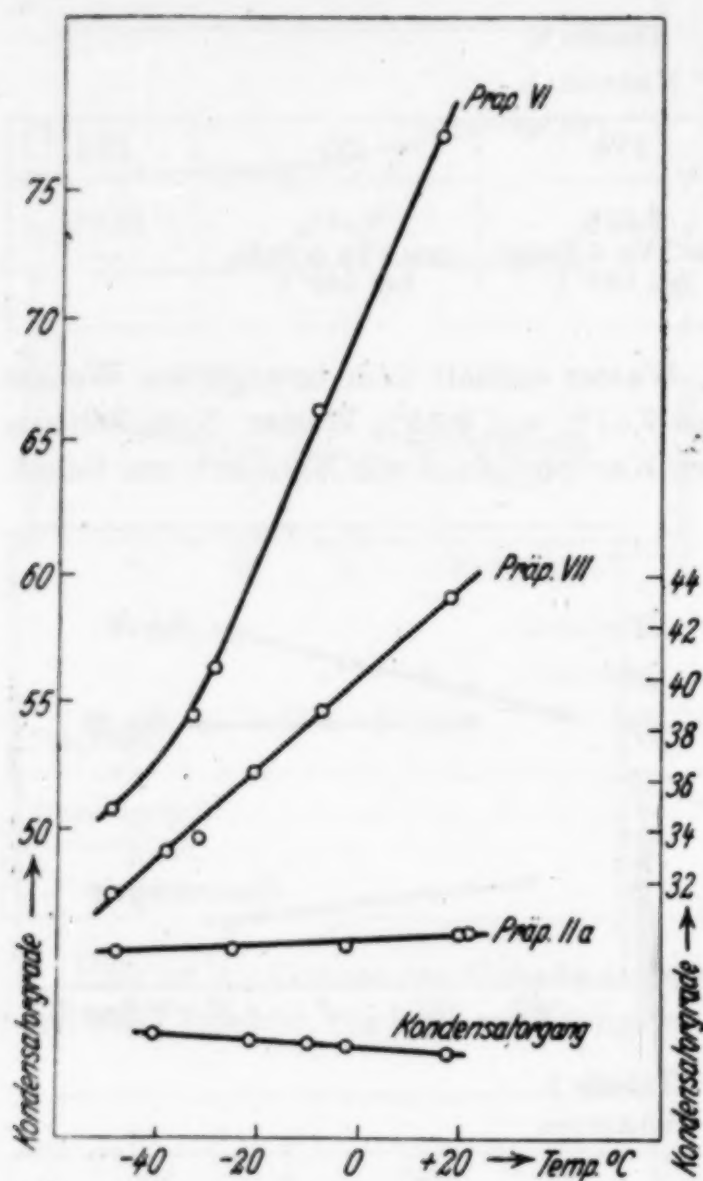
Tabelle 7.
Analcim.

Präparat	Va	Vb
Wassergehalt	9,0%	8,17%
Herstellung	—	aus Va 5 Stdn bei 150° C

Die Grenze des Gehalts an beweglichem Wasser liegt hier bei etwa 8,1%.

Zum Vergleich mit den Meßergebnissen an Zeolithen sind in Abbildung 8 die Kurvenbilder von Oxydhydraten beigelegt, bei denen nach früheren Messungen bis auf einen geringen Rest alles Wasser in beweglicher Form enthalten ist¹⁹⁾. Präparat VI ist Thoriumhydroxyd von Schering-Kahlbaum mit einem Wassergehalt von 18,15%. Präparat VII ist Titansäurehydrat von derselben Firma mit einem Wassergehalt von 23,40%. Der Abfall der Kurven mit sinkender Temperatur ist außerordentlich viel stärker als bei den Zeolithen, wobei noch zu be-

¹⁹⁾ O. GLEMSER, Ztschr. Elektrochem. 45, 820 (1939).

Abb. 8. $\text{ThO}_2/\text{H}_2\text{O}$; $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}$ und Chabasit.

achten ist, daß der Ordina-
tenmaßstab um die Hälfte
verkleinert ist. Wie ver-
schieden sich die beiden
Oxydhydrate gegenüber den
Zeolithen verhalten, geht
aus dem vergleichsweise ein-
gezeichneten Kurvenverlauf
des Chabasits IIa hervor.

Besprechung der Er- gebnisse.

In Übereinstimmung mit
den eingangs erwähnten Ar-
beiten der neueren Zeit
wurde mit Hilfe der dielek-
trischen Messungen festge-
stellt, daß das Wasser von
Zeolithen sich in verschie-
dener Bindungsart vorfin-
den kann. Der Begriff des
„zeolithisch gebundenen“
Wassers muß also neu ge-
faßt werden.

Zunächst sind in Ta-
belle 8 die durch flüssiges
Ammoniak extrahierbaren
Anteile Wasser nach E.

Tabelle 8.

Zusammenstellung des ortsfest gebundenen Wassers in Zeolithen.

Zeolith	Formel	Wassergehalt in fester Bindung nach röntgenogr. Untersuchungen	Ortsfest geb. Wasser nach eigenen Mess.	Rest-Wasser beim Ammo- niak-Extrakt.- Verf.
Heulandit Ia	$\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_7\text{O}_{18}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	9,25%	~ 9,5%	7,46%
Chabasit IIa	$\text{Ca}[\text{AlSi}_4\text{O}_{12}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	10,66%	~ 10,4%	5,24%
Desmin IIIa	$\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_7\text{O}_{18}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	—	10—11%	11,63%
Natrolith IVa	$\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_5\text{O}_{16}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	9,44%	~ 9,5%	8,97%
Analcim Va	$\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$	8,18%	~ 8,1%	8,16%

GRUNER¹³⁾ mit den Anteilen Wasser zusammengestellt, die nach der dielektrischen Methode als beweglich gefunden wurden. Während beim Natrolith, Analcim und Desmin fast gleiche Resultate erzielt wurden, sind die Unterschiede bei Heulandit und Chabasit größer. Die bei letzteren angegebenen Grenzen des Gehalts an beweglichem Wasser wurden bei den dielektrischen Messungen aber wiederholt gefunden; man muß deshalb annehmen, daß das Extraktionsverfahren entweder das bewegliche Wasser nicht immer erfaßt — was dann eintritt, wenn der Energiesprung von ortsfestem zu beweglich gebundenem Wasser klein oder nicht vorhanden ist — oder daß eine Substitution des Wassers durch Ammoniak erfolgt.²⁰⁾ Dies ist offenbar bei Chabasit der Fall. Von den 6 Molekülen Wasser, die sich in den Kanälen des Chabasits befinden, sind 3 Moleküle d. h. die Hälfte — nach der Formel $\text{Ca}[\text{Si}_4\text{AlO}_{12}] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ — also 10,66% im Kontakt mit Calciumionen, während der Rest nur Sauerstoffatome zu Nachbarn hat. Durch dielektrische Messungen wurde die Grenze des Gehalts an beweglichem Wasser zu 10,4% gefunden, während GRUNER mit Ammoniak bis auf 5,24% alles Wasser extrahiert. Bei Heulandit verfolgte WYART¹²⁾ die Entwässerung bis 600° C röntgenographisch und optisch. Bis 200° C verlor der Kristall $3\frac{1}{2}$ Moleküle von 6 Molekülen Wasser; der Vorgang war vollkommen reversibel. Oberhalb 210° C tritt ein neues Gitter auf. Das Ergebnis steht in Einklang mit Dichtemessungen, die BILTZ²¹⁾ an Heulandit und daraus durch Erhitzen hergestellten entwässerten Produkten durchführte. Bis zu einem Gehalt von etwa 3 Molen Wasser bleibt das Molekularvolumen beim Entwässern unverändert, bei einem höheren Wasserverlust sinkt das Molekularvolumen. Etwa 3 Mole Wasser werden also ohne Gitteraufweitung abgegeben oder aufgenommen. Die Grenze des Gehalts an beweglichem Wasser wurde bei Heulandit zu ~9,5% ermittelt. Theoretisch errechnen sich für $3\frac{1}{2}$ Moleküle H_2O nach der Formel $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_7\text{O}_{18}] \cdot 6 \text{H}_2\text{O} = 9,25\%$.

Nach der Festlegung der Struktur ergab sich für Natrolith die Formel $\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und für Analcim die Formel $\text{Na}[\text{AlSi}_2\text{O}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Natrolith hat also theoretisch 9,44% H_2O , Analcim 8,18% H_2O . Die dielektrischen Messungen ergaben für Natrolith ~9,5%, für Analcim ~8,1% Wasser in ortsfester Bindung. E. GRUNER gelang es, mit dem Ammoniak-Extraktionsverfahren Natrolith bis auf 8,90%, Analcim bis auf 8,16% H_2O zu entwässern (vgl. Tabelle 8). Natrolith und Analcim enthalten demnach kein bewegliches Wasser; was durch die dielektrische Methode bzw. durch das Ammoniak-Extraktionsverfahren als nicht

²⁰⁾ W. BILTZ, Z. anorg. allg. Ch. **244**, 313 (1940).

²¹⁾ W. BILTZ, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **150**, 10 (1926).

ortsfest gebunden ermittelt wurde, ist Wasser, das über den theoretischen Wassergehalt hinaus kapillar gebunden ist.

Tabelle 9.

Abnahme der Dielektrizitätskonstante (DK) von Zeolithen und Oxydhydraten zwischen Zimmertemperatur und -45°C .

Präparat	Wassergehalt in %	Schüttgewicht $\text{g}/10\text{ cm}^3$	DK-Abnahme		DK-Abnahme berechnet f. bewegliches Wasser
			gemessen	pro 100 g Subst. und 10% Wasser	
Heulandit Ia	17,20	12,81	0,04	0,18	0,40
Chabasit IIa	22,30	11,76	0,08	0,31	0,57
Desmin IIIa	19,90	13,70	0,07	0,27	0,66
Natrolith IVa	9,92	13,51	0,02	0,15	3,57
Analcim Va	9,0	13,33	0,11	0,92	9,23
$\text{ThO}_2/\text{H}_2\text{O}^{1)}$	18,15	27,17	3,05	6,07	7,94
$\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}^{2)}$	23,40	8,77	1,36	6,62	7,25
$\gamma\text{-FeOOH}^{3)}$	15,6	8,08	0,24	1,90	5,44
Amorphes Eisen(III)-oxydhydrat ⁴⁾	16,5	16,5	1,1	4,05	7,12

Anmerkung: ^{1) 2)} nähere Einzelheiten bei O. GLEMSER, Ztschr. Elektrochem **45**, 820 (1939).

^{3) 4)} nähere Einzelheiten bei O. GLEMSER, Ztschr. Elektrochem. **44**, 341 (1938).

Bei ¹⁾ wurden 4%, bei ²⁾ 2% H_2O in ortsfester Bindung angenommen.

Um nun einen Vergleich der mit den Zeolithen und Oxydhydraten durchgeführten Messungen zu erhalten und um ein Maß für die Bindungsfestigkeit des Wassers aus den dielektrischen Messungen abzuleiten, sind in Tabelle 9 die Zeolithe mit einigen, früher gemessenen Oxydhydraten vereinigt, der Wassergehalt und das Schüttgewicht ist angegeben. In der vierten Spalte befindet sich der gemessene Abfall der Dielektrizitätskonstante (DK) der Suspension Substanz/Paraffinöl mit sinkender Temperatur bis etwa -45°C , in der fünften Spalte der Abfall der DK, wenn 100 g Substanz von 10% Wassergehalt zur Messung herangezogen worden wären. Betrachtet man diese Werte als Maß für die Bindungsfestigkeit des gesamten Wassers, dann ist augenscheinlich, daß die Werte für die Zeolithe um eine Zehnerpotenz niedriger liegen als die der Oxydhydrate. Da aber für Thoriumdioxxydhydrat und Titandioxxydhydrat schon früher — wie w. o. erwähnt — fast das gesamte Wasser in beweglicher Bindungsart ermittelt wurde, ist in Tabelle 9 Spalte 6 für den Vergleich des DK-Abfalls aller Präparate nur das Wasser herangezogen worden, von dem experimentell festgestellt wurde, daß es in beweglicher Art vorliegt. Das beim Natrolith und Analcim über den theore-

tischen Wassergehalt hinaus vorhandene Wasser zeigt einen Wert wie Titandioxyd- bzw. Thoriumdioxydhydrat, ebenso das beim γ -FeOOH (Rubinglimmer) über den theoretischen Wassergehalt von 10,1% hinaus vorhandene Wasser. Die Zeolithe weisen wieder ausgeprägt niedrigere Werte auf.

Das beweglich gebundene Wasser bei Oxydhydraten kann demnach nicht mit dem bei Zeolithen verglichen werden. Übereinstimmend damit konnte K. WETZLAR²²⁾ vor einiger Zeit zeigen, daß die Relaxationszeit des Wassers bei Zimmertemperatur bei Chabasit und krist. Magnesiumsulfat etwa gleich ist, daß also das Wasser im Chabasit mehr die Eigenschaften von Kristallwasser als von freiem Wasser besitzt.

Die Frage nach den Bindungskräften, die das Wasser in den kanalartigen Hohlräumen festhalten, beantwortet TAYLOR²³⁾ durch die Annahme, daß die beim isomorphen Ersatz des Si^{4+} durch Al^{3+} freibleibenden Valenzen auf die Wassermoleküle einwirken. Infolgedessen kann sich die Gruppe AlH^{4+} bilden, die OH^- -Ionen werden zu den Alkali- bzw. Erdalkalitionen in Nachbarschaft treten bzw. diese beeinflussen. Bei den Alkalizeolithen geschieht dies vollständig, so daß eine ortsfeste Bindung des Wassers resultiert. Bei Heulandit, Chabasit und Desmin wirkt sich dieser Einfluß der freibleibenden Valenzen als starke Hemmung auf die Beweglichkeit der Wassermoleküle aus, er genügt aber anscheinend nicht, um alle Moleküle ortsfest zu binden, ein Teil bleibt beweglich. Diese Beweglichkeit ist aber nach Aussage der dielektrischen Messungen nicht groß; die Bindungsart nähert sich mehr dem ortsfest gebundenen Wasser.

Daß die Zeolithe bei der isothermen Entwässerung einen kontinuierlichen Verlauf der Abbaukurve ergeben, obwohl sie teilweise oder wie die Alkalizeolithe eine vollständig ortsfeste Bindung des Wassers besitzen, liegt in dem eigenartigen Aufbau begründet und steht nicht im Gegensatz zu den neuen Anschauungen. Sind beispw. die Hydrate des Bodenkörpers in allen Verhältnissen mischbar, so ergibt sich ein kontinuierlicher Verlauf der Kurve. Weitere Möglichkeiten sind schon früher diskutiert worden¹⁹⁾.

Ein Gleichsetzen des zeolithisch gebundenen Wassers mit freier Beweglichkeit, wie man das heute noch in der Literatur²⁴⁾ findet, ist also nicht statthaft. Die Beweglichkeit ist dem „zeolithisch gebundenen“ Wasser nicht eigentümlich, da es Zeolithe gibt, die nur ortsfest gebundenes Wasser haben.

²²⁾ K. WETZLAR, Z. angew. Mineral. 1, 125 (1939).

²³⁾ W. H. TAYLOR, Z. Kristallogr. 74, 1 (1930).

²⁴⁾ W. EITEL, Physikal. Chemie d. Silikate, 2. Aufl. S. 520, 527. Leipzig 1941.
— HOLLEMAN-WIBERG, Anorganische Chemie, S. 354, Berlin 1943.

Das Besondere des „zeolithisch gebundenen Wassers“ liegt nicht in seiner Beweglichkeit, sondern einmal in der Möglichkeit, es teilweise oder ganz aus dem Gitter zu entfernen, um es hernach wieder einzuführen, ohne daß das Gitter starke Veränderungen erleidet, oder zum anderen, es zu entfernen und durch andere Stoffe zu ersetzen.

Zusammenfassung.

1. Es werden dielektrische Messungen an den Zeolithen Heulandit, Chabasit, Desmin, Natrolith und Analcim durchgeführt und mit denen von Oxydhydraten verglichen.

2. Natrolith und Analcim haben ihr Wasser fest gebunden; Heulandit, Chabasit und Desmin besitzen einen Teil des Wassers in beweglicher Form gebunden, der gemessene Effekt ist aber wesentlich geringer als bei Oxydhydraten.

3. Die Messungen ergeben, daß das zeolithisch gebundene Wasser in seinen Eigenschaften sich mehr dem Kristallwasser als dem freibeweglichen Wasser nähert.

4. Dem zeolithisch gebundenen Wasser ist nicht die freie Beweglichkeit eigentümlich, sondern seine Austauschbarkeit gegen andere Stoffe und seine Entfernung und Wiederaufnahme in das Gitter, ohne daß dieses größere Veränderungen aufweist.

Herrn Prof. Dr. A. Benrath, dem Direktor des Instituts, danke ich für wohlwollende Unterstützung.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für ein Forschungsstipendium und für Überlassung wertvoller Apparate.

Aachen, Institut für anorganische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule.

(Bei der Redaktion eingegangen am 13. Oktober 1943.)

Über die Konstitution der Verbindungen vom Typus $\text{Me}_2\text{SbHal}_6$.

(Mit einer Notiz über den Magnetismus von K_2ReJ_6 .)

Von K. A. JENSEN.

Es ist seit langem bekannt, daß intensiv farbige, anorganische Verbindungen oft zwei verschiedenwertige Atome enthalten¹⁾. K. A. HOFMANN nahm an, daß diese Atome keine bestimmte Wertigkeit besitzen, sondern zwischen zwei verschiedenen Wertigkeiten oszillieren. Tatsächlich kann man die meisten der intensiv farbigen anorganischen Verbindungen in zwei Gruppen einteilen:

1. Verbindungen, in denen die leichtbeweglichen Elektronen, die für die Farbe verantwortlich sind, als eine Elektronenwolke über das ganze Kristallgitter verteilt sind. Derartige Verbindungen sind Elektronenleiter und sind oft diamagnetisch, wenn nach der formalen Wertigkeit Paramagnetismus zu erwarten wäre (ReO_3 , VO_2 , VC, TiN). Beispiele: Viele Oxyde, Sulfide, Selenide, Nitride und Karbide der Schwermetalle; die Natriumwolframbronzen²⁾.

2. Verbindungen, in denen die leichtbeweglichen Elektronen zwischen zwei Metallatomen in einer mehrkernigen Komplexverbindung oszillieren können. Derartige Verbindungen sind Nichtleiter. Bei Verbindungen mit zwei Brückenbindungen kann der Valenzsprung zwei Einheiten betragen, und die Verbindungen können dann diamagnetisch sein, wenn nach der formalen Wertigkeit Paramagnetismus zu erwarten wäre. In den meisten Fällen unterscheiden die Wertigkeiten der Metallatome sich nur um eine Einheit, und derartige Verbindungen existieren sowohl mit einer als auch mit zwei oder drei Brückenbindungen. Beispiele: Mehrkernige Komplexverbindungen mit gleichzeitig zwei- und vierwertigem Platin, zwei- und vierwertigem Palladium, vier- und sechswertigem Molybdän, drei- und vierwertigem Kobalt; ferner Berlinerblau, Rutheniumrot³⁾ u. a. m.

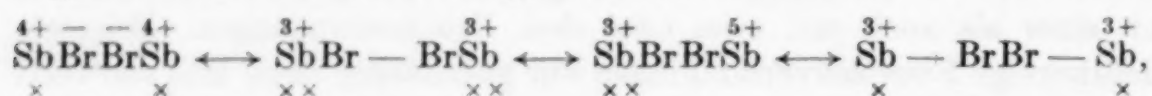
¹⁾ K. A. HOFMANN u. F. RESENSCHECK, Liebigs Ann. d. Chem. **342** (1905), 373. — W. BILTZ, Z. anorg. allg. Chem. **127** (1923), 169.

²⁾ G. HÄGG, Z. phys. Chem., Abt. B, **29** (1935), 102.

³⁾ Rutheniumrot enthält wahrscheinlich gleichzeitig zwei- und dreiwertiges Ruthenium; die von G. T. MORGAN u. F. H. BURSTALL (J. chem. Soc. **1936**, 41) aufgestellte Formel wird den Eigenschaften der Verbindung keineswegs gerecht. *

Die stark farbigen Verbindungen vom Typus $\text{Me}_2\text{SbHal}_6$ gehören anscheinend keiner dieser Kategorien an. Die Konstitution dieser Verbindungen ist ziemlich rätselhaft, denn nach der Strukturanalyse enthalten sie gleichwertige Antimonatome⁴⁾, aber sie sind dennoch diamagnetisch. Die Verbindungen sind keine Elektronenleiter (spez. Widerstand dieser Verbindungen $\sim 10^8 \Omega$), und sie können nicht als mehrkernige Verbindungen formuliert werden. Die Annahme, daß sie abwechselnd drei- und fünfwertige Antimonatome enthalten⁵⁾, ist nicht in Übereinstimmung mit der Strukturanalyse und gibt keine Erklärung für ihre Farbigkeit. Eine befriedigende Erklärung ihrer Eigenschaften kann jedoch in folgender Weise gegeben werden:

In der früheren Arbeit des Verfassers wurde der Abstand zwischen den Zentren des Antimonatoms und der Bromatome in SbBr_6^{--} zu 2,60 Å gefunden (in der Abhandlung versehentlich als Radius des SbBr_6^{--} -Ions bezeichnet). Durch Subtraktion des kovalenten Radius des Bromatoms (1,14 Å) wurde der Radius des Antimonatoms zu $1,47 \pm 0,03$ Å gefunden, was ein an sich plausibler Wert ist [PAULING⁶⁾ gibt 1,43 Å an]. Indessen ist es unwahrscheinlich, daß diese Berechnung richtig ist, denn die SbBr_6^{--} -Ionen wären dann im Gitter ziemlich weit von einander entfernt. Wahrscheinlicher ist, daß das SbBr_6^{--} -Ion keine kovalenten Bindungen enthält. Wenn man den Radius des Bromions (1,95 Å) einsetzt, erhält man für den Radius des Sb^{4+} -Ions den Wert 0,65 Å, was an sich auch wahrscheinlich ist (PAULING gibt für Sb^{5+} den Wert 0,62 Å). Andernfalls wird wenn man mit dem Radius des Bromions rechnet, der Radius des SbBr_6^{--} -Ions gerade so groß (4,55 Å), daß die Bromionen benachbarter SbBr_6^{--} -Ionen einander berühren. Es ist somit die physikalische Bedingung für eine Wechselwirkung verschiedener SbBr_6^{--} -Ionen vorhanden. Um den Diamagnetismus dieser Verbindungen bei gleichzeitiger Gleichwertigkeit der Antimonatome zu erklären, ist es nur nötig, das Vorhandensein des folgenden Resonanzzustandes anzunehmen:



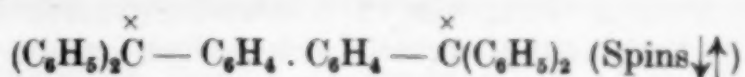
wo \times ein „Elektron, zweiter Art“ (E. HÜCKEL) bedeutet. Es ist anzunehmen, daß alle sechs an ein Antimonatom gebundenen Bromatome gleichmäßig an der Resonanz teilnehmen. Die Sb -Atome enthalten natürlich eine ungerade Anzahl Elektronen. Die Bromatome bilden aber einen „Kanal“, durch welchen die Sb -Atome in Wechselwirkung mit

⁴⁾ K. A. JENSEN, Z. anorg. allg. Chem. **232** (1937), 193.

⁵⁾ R. W. ASMUSSEN, Z. Elektrochem. **45** (1939), 698.

⁶⁾ L. PAULING, The Nature of the Chemical Bond (New York 1939), S. 155.

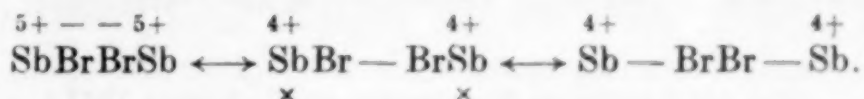
einander treten können, so daß ihre Elektronen zweiter Art gegenseitig gepaart werden können (Spins antiparallel). Die Verhältnisse bei diesen Verbindungen dürften ganz ähnlich liegen wie beim Tschitschibabinischen Kohlenwasserstoff, der diamagnetisch ist, aber bei dem nach HÜCKEL⁷⁾ die Struktur:



im Grundzustand vertreten ist. Die beiden Benzolkerne bilden in dieser Verbindung einen Kanal für die π -Elektronen; dieser Kanal kann aber durch Drehung der Benzolkerne aus der gemeinsamen Ebene gesperrt werden, und man bekommt dann eine paramagnetische Verbindung⁸⁾.

Ein isoliertes SbBr_6^- -Ion muß natürlich paramagnetisch sein. In den (schwach gefärbten) Lösungen erreicht dieses jedoch nicht eine solche Konzentration, daß sein Paramagnetismus nachgewiesen werden kann. Auch die violett gefärbten Mischkristalle von $(\text{NH}_4)_2\text{SbCl}_6$ mit $(\text{NH}_4)_2 \cdot \text{SnCl}_6$ ⁹⁾ hatten innerhalb der Versuchsgenauigkeit den berechneten Diamagnetismus.

Nach dieser Auffassung sind die Verbindungen gewissermaßen als Polybromide zu bezeichnen, und es ist beachtenswert, daß auch stark gefärbte (z. T. schwarze) Halogenoantimonate, die typisch Polybromide sind, existieren, z. B. Salze der Säuren H_3SbBr_9 , H_2SbBr_8 , H_2SbBr_9 , $\text{H}_3\text{Sb}_2\text{Br}_{12}$ ¹⁰⁾. Es war früher rätselhaft, daß gewisse Salze der Säure HSbCl_6 fast weiß, während andere stark gefärbt sind. Als Erklärung wird vorgeschlagen, daß in den stark gefärbten Verbindungen folgendes Resonanzsystem vorliegt:



Offenbar sind für das Zustandekommen dieser Resonanz ganz besondere Bedingungen (z. B. bestimmte Atomabstände im Gitter) notwendig.

Die oben angeführten Anschauungen geben m. E. eine befriedigende Erklärung für die Eigenschaften der Verbindungen $\text{Me}_2\text{SbHal}_6$. Dieser Verbindungstypus ist jedoch etwas ganz besonderes und wird selten verwirklicht. Der Verfasser hat vergeblich nach analogen Verbindungen gesucht und beispielsweise vergeblich die Darstellung von Verbindungen

⁷⁾ E. HÜCKEL, Grundzüge der Theorie ungesättigter und aromatischer Verbindungen (Berlin 1938), S. 119.

⁸⁾ E. MÜLLER u. H. NEUHOFF, Ber. dtsh. chem. Ges. **72** (1939), 2063.

⁹⁾ R. F. WEINLAND u. H. SCHMID, Ber. dtsh. chem. Ges. **38** (1905), 1085.

¹⁰⁾ W. PETZOLDT, Z. anorg. allg. Chem. **215** (1933), 92.

desselben Typus mit gleichzeitig zwei- und vierwertigem Zinn oder Blei oder mit gleichzeitig vier- und sechswertigem Molybdän versucht.

Das magnetische Verhalten von K_2ReJ_6 . Bei der Suche nach Verbindungen der genannten Art fiel es auf, daß K_2ReJ_6 ungewöhnlich dunkel gefärbt ist. Es wurde deshalb den Magnetismus dieser Verbindung untersucht. Die Verbindung verhielt sich jedoch genau wie die viel schwächer gefärbten Verbindungen K_2ReCl_6 und K_2ReBr_6 , die früher von KLEMM und Mitarbeitern gemessen wurden¹¹⁾. Die Messungen wurden bei den Feldstärken 2461 (I) und 3584 (II) Örsted ausgeführt; die Verbindung wurde nach BRISCOE, ROBINSON und RUDGE dargestellt¹²⁾. Es wurden folgende Werte erhalten:

Temp. abs.....	93°		193°		294°		396°
Feldstärke	I	II	I	II	I	II	I
$\chi_g \cdot 10^6$	9,40	9,39	5,70	5,85	4,28	4,34	3,26
μ_{eff}	2,68	2,68	3,02	3,06	3,23	3,25	3,28

Nach der Formel von CURIE-WEISS berechnet sich das magnetische Moment zu 3,57 BOHR'SCHEN Magnetonen (CURIE-Temperatur $\theta = -70^\circ$) in recht guter Übereinstimmung mit dem für Re^{4+} berechneten Spinmoment (3,87). Die bei tieferen Temperaturen abnehmenden Werte von μ_{eff} beruhen wahrscheinlich darauf, daß Atombindungen zwischen Re und J eine Rolle spielen und nicht auf einer Wechselwirkung zwischen den einzelnen ReJ_6^{--} -Ionen.

Kopenhagen, Chemisches Laboratorium der Universität.

(Bei der Redaktion eingegangen am 7. August 1943.)

¹¹⁾ W. KLEMM u. H. STEINBERG, Z. anorg. allg. Chem. **227** (1936), 208.

¹²⁾ BRISCOE, ROBINSON u. RUDGE, J. chem. Soc. (London), 1931, 3218. — W. BILTZ, Z. anorg. allg. Chem. **234** (1937), 142.

Über die alkalische Reaktion der Aluminiumoxyde und die Adsorptionsanalyse mit Aluminiumoxyd.

Von G. M. SCHWAB, G. SIEWERT u. H. JUNGnickEL.

In der ersten Mitteilung über anorganische Chromatographie von SCHWAB und JOCKERS¹⁾ wurde aus verschiedenen Beobachtungen an der Säule und den Waschsäften der Schluß gezogen, daß der Grundvorgang der Adsorptionstrennung in einer permutoiden Verdrängung von Na^+ -Ionen aus Aluminat-Bindung durch die zu absorbierenden Schwermetallionen besteht. In einer kürzlich erschienenen Mitteilung haben SIEWERT und JUNGnickEL²⁾ auf Grund von Auswasch- und Titrationsversuchen den davon abweichenden Standpunkt vertreten, daß die erforderlichen Mengen von Na^+ -Ionen nicht in Form von Aluminat, sondern von Carbonat und Hydrogencarbonat in der Säule vorliegen und wirken; nach dem Auswaschen mit dem zehnfachen Volumen Wasser bis zur neutralen Reaktion hatten zwei handelsübliche Aluminiumoxyde von MERCK und KAHLBAUM ihre Adsorptionsfähigkeit gegenüber Cu^{2+} -Ionen verloren. Auf Grund dieser Mitteilung hat zwischen den Verfassern eine ausführliche Diskussion stattgefunden, deren wesentliche Ergebnisse wir nachstehend mitteilen.

1. G. M. SCHWAB wies darauf hin, daß SIEWERT und JUNGnickEL bei ihren Versuchen chromatographisch wenig wirksame Aluminiumoxyde untersucht haben, nicht dagegen das für diese Zwecke besonders geeignete „Aluminiumoxyd für chromatographische Zwecke, standardisiert nach BROCKMANN“. Dieses sei nach seinen — nicht veröffentlichten — Erfahrungen auch nach Schlämmen mit viel warmem Wasser unverändert wirksam. SIEWERT und JUNGnickEL haben daraufhin Aluminiumoxyd nach BROCKMANN nach dem Auswaschverfahren untersucht und die gleichen Mengen Alkali gefunden (für 10 g Al_2O_3 1,16 cm³ n/10-HCl gegen Phenolphthalein und 6,12 cm³ gegen Methylorange) wie bei den früher untersuchten Präparaten. Eine direkte Titration bei Gegenwart von viel Kochsalz ergab für Al_2O_3 -KAHLBAUM 0213 etwa die gleichen Werte wie bei dem Auswaschverfahren (1,14 cm³ n/10-HCl/10 g Oxyd gegenüber Phenolphthalein, 5,16 cm³ gegen Methylorange), während man für Al_2O_3 -MERCK 21095 und BROCKMANN nur gegenüber Phenolphthalein die

¹⁾ G. M. SCHWAB u. K. JOCKERS, Z. f. angewandte Chem. 50 (1937), 546.

²⁾ G. SIEWERT u. H. JUNGnickEL, Ber. 76 (1943), 210.

gleichen Werte fand (1,42 bzw. 1,32 cm³ n/10-HCl/10 g Oxyd), gegenüber Methylorange jedoch wesentlich höhere Werte (19,14 bzw. 13,72 cm³). Da diese beiden Präparate auch nach dem Auswaschen ihre Adsorptionsfähigkeit behalten und da der festgestellte Säureverbrauch gut mit der von SCHWAB früher gemessenen Adsorptionsdichte der Metallionen übereinstimmt, ergibt sich somit in Übereinstimmung mit SCHWAB, daß der für die Adsorption in erster Linie maßgebende Bestandteil des technischen Aluminiumoxyds nicht mit Wasser auswaschbar ist. SCHWAB teilt dazu noch Erfahrungen mit, nach denen sich adsorptionsunfähige Aluminiumoxyde nur durch Hitzebehandlung mit Alkalien, nicht aber durch Einbau von Bariumcarbonat adsorptions- und trenntüchtig machen lassen. Andererseits legen SIEWERT und JUNGnickel Wert auf die Feststellung, daß nach ihrer ersten Untersuchung auch das auswaschbare Carbonat und Hydrogencarbonat eine gewisse, wenn auch sehr viel geringere Adsorptionsfähigkeit bedingt.

2. Zu entscheiden ist weiterhin die Frage, ob es sich bei dem die Adsorption bedingenden, durch Wasser nicht auswaschbaren Stoff wirklich um ein Natriumaluminat handelt, das im Gegensatz zu dem gewöhnlichen Aluminat unlöslich und auch oberhalb $p_H = 7$ nicht hydrolysierbar ist, wie Schwab und Mitarbeiter annehmen. Gegen eine Auswertung der Werte der direkten Titration als Carbonat und Hydrogencarbonat, wie es SIEWERT und JUNGnickel vorschlugen, weist SCHWAB darauf hin, daß es sich bei dieser Auswertung nicht um eine Titration in homogener Lösung handelt; vielmehr habe eine von ihm durchgeführte potentiometrische Titration ergeben, daß die Umschläge des Phenolphthaleins und der Methylorange zufällig herausgegriffene Punkte einer in Wirklichkeit stetigen Titrationskurve darstellen, deren Gestalt durch die Verteilung der Gleichgewichtskonstanten der nacheinander reagierenden Anteile des Bodenkörpers bestimmt sein dürfte. Andererseits führen SIEWERT und JUNGnickel an, daß nach ihren Beobachtungen die bei der Behandlung mit Säure in Lösung gehenden Natriummengen (bestimmt als Natriummagnesiumuranylacetat) weit hinter denen zurückbleiben, die erhalten werden müßten, wenn dem Säureverbrauch bei der direkten Titration äquivalente Mengen Natrium entsprächen. Die Diskussion über diese Frage muß bis zum Vorliegen weiterer Versuche zurückgestellt werden.

Piräus (Griechenland), Institut „Nikolas Kanelloponlos“.

Berlin, Pharmazeutisches Institut der Universität und Universitäts-apotheke.

(Bei der Redaktion eingegangen am 21. März 1944.)

Über die Reaktion einiger Metallchloride mit Phenol und β -Naphthol.

Von H. FUNK und E. ROGLER.

Viele Metallchloride reagieren in geeigneten Lösungsmitteln mit Phenolen unter Chlorwasserstoffentwicklung und Bildung wohldefinierter, kristallisierter Verbindungen. Häufig geht die Umsetzung mit auffallender Leichtigkeit schon bei Zimmertemperatur vor sich, wobei zunächst ein teilweiser, bei höherer Temperatur aber in vielen Fällen ein völliger Ersatz des Halogens durch OC_6H_5 -Gruppen oder andere Phenolreste eintritt.

Die Eigenschaften der entstehenden Verbindungen können, je nachdem, welches Metall ihnen zugrunde liegt, recht verschieden sein. Um diese Verhältnisse überblicken zu können, war es nötig, derartige Verbindungen von möglichst vielen Metallen darzustellen.

In früheren Arbeiten hat der eine von uns gemeinsam mit K. NIEDERLÄNDER¹⁾ bzw. mit W. BAUMANN²⁾ eine Anzahl Phenol- bzw. Naphtholverbindungen des Niobs, Tantal- und Wolframs beschrieben. Unter Berücksichtigung dieser Ergebnisse sowie der im Versuchsteil beschriebenen Verbindungen und einiger weiterer, die von anderen Autoren dargestellt wurden, läßt sich allgemein folgendes feststellen:

Die typisch salzartigen Chloride reagieren überhaupt nicht in der oben beschriebenen Weise mit Phenolen. Was die mit anderen Chloriden entstehenden Verbindungen anbetrifft, zeigte sich, daß sie fast ausnahmslos leicht hydrolysiert werden, sofern sie sich von Metallen der 3. und 4. Gruppe des periodischen Systems ableiten. Bei den Phenolverbindungen der Metalle der 5. Gruppe ist dies bereits in geringerem Maße der Fall, besonders dann, wenn alles Halogen durch Phenol ersetzt ist. Die Verbindungen des Molybdäns und des Wolframs schließlich werden durch Wasser kaum oder überhaupt nicht hydrolysiert. Etwa in dem Maße, wie die Hydrolysierbarkeit der Verbindungen abnimmt, nimmt ihre Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln zu.

Während die Verbindung $\text{Be}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$, deren Darstellung im Versuchsteil dieser Arbeit beschrieben wird, noch als normales Phenolat betrachtet werden kann, ist das bei den Verbindungen des Aluminiums,

¹⁾ H. FUNK, K. NIEDERLÄNDER, Ber. dtsch. chem. Ges. **91** (1928), 249.

²⁾ H. FUNK u. W. BAUMANN, Z. anorg. allg. Chem. **231** (1937), 264.

Titans usw. kaum angängig, noch weniger bei denen des Niobs, Tantals, Molybdäns und Wolframs. Letztere sind vielmehr als Ester der Phenole mit den entsprechenden Säuren aufzufassen. Man kann dementsprechend unterscheiden zwischen salzartigen Phenolaten (zu denen z. B. die in wäßriger Lösung darstellbaren Phenolate der Alkalimetalle gehören) und Metallsäure-Phenolestern, deren charakteristischste Vertreter die früher beschriebenen Verbindungen des Wolframs sind. Dazwischen stehen die oben erwähnten Phenolverbindungen der Metalle der 3. und 4. Gruppe, die häufig durch die Fähigkeit ausgezeichnet sind, sowohl Lösungsmittel (Schwefelkohlenstoff) als auch Chlorwasserstoff oder Phenol zu addieren.

Die Färbung³⁾ aller dieser Verbindungen wird sowohl von dem zugrunde liegenden Metall wie auch von der Natur der phenolischen Reste und endlich auch von dem Umstand beeinflusst, ob in dem betreffenden Halogenid alle oder nur einzelne Halogenatome durch Phenol ersetzt sind. So sind z. B. die Niobverbindungen stets tiefer gefärbt als die entsprechenden Tantalverbindungen (Einfluß des Metalls), die Naphtholverbindungen stets tiefer als die entsprechenden Phenolverbindungen (Einfluß der organischen Komponente) und die halogenhaltigen stets tiefer als die halogenfreien (Einfluß des Halogens).

Versuche.

$\text{Be}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$ ⁴⁾

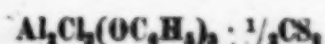
2 g wasserfreies Berylliumchlorid bringt man in etwa 20–25 g geschmolzenes Phenol und erhitzt am Steigrohr so lange zum Sieden, bis kein Chlorwasserstoff mehr entweicht, was nach einigen Stunden der Fall ist. Dann läßt man unter Feuchtigkeitsausschluß völlig erkalten und behandelt die erstarrte Schmelze mit trockenem Tetrachlorkohlenstoff. Den ungelösten Anteil saugt man ab und wäscht ihn unter möglichster Fernhaltung von Feuchtigkeit zunächst gut mit Tetrachlorkohlenstoff und darnach noch mit Petroläther aus, dessen Reste man im Vakuum entfernt.

Die Verbindung bildet ein weißes, mikrokristallines Pulver, das sich in Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff und Benzol nicht merklich löst. Durch Wasser wird sie zersetzt.

Gef.	Be 4,54, 4,77	OC_6H_5 95,18, 95,53%
Ber.	4,62	95,38%

³⁾ Die Färbung ist offenbar auf die Deformation der phenolischen Reste zurückzuführen. Genau so wie bei den Halogeniden des Titans, Zirkons und Thoriums einerseits und denen des Niobs und Tantals andererseits zu beobachten ist, daß die Farbe sich um so mehr vertieft, je höher die Ladung und je kleiner der Radius des Kations ist, läßt sich diese Feststellung auch bei den Phenolverbindungen dieser Metalle machen.

⁴⁾ Vgl. auch R. FRICKE u. L. HAVESTADT, Z. anorg. allg. Chem. 146 (1925), 123.

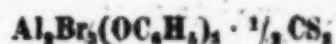


A. CLAUS und H. MERKLIN¹⁾ erhielten durch Einwirkung von wasserfreiem Aluminiumchlorid auf eine Lösung von Phenol in Schwefelkohlenstoff die Verbindung $\text{Al}_2\text{Cl}_3(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$. Nach unserer Erfahrung enthält dieselbe jedoch noch $\frac{1}{2}$ Mol Schwefelkohlenstoff.

Man löst 5 g Phenol in 25 cm³ trockenem Schwefelkohlenstoff und gibt 5 g wasserfreies Aluminiumchlorid zu. Sodann erhitzt man am Rückflußkühler auf dem Wasserbad, bis kein Chlorwasserstoff mehr entweicht (etwa 6 Stunden lang). Das Aluminiumchlorid geht zunächst allmählich in Lösung, und nach und nach scheidet sich das weiße, kristalline Reaktionsprodukt ab. Nach dem Erkalten wird es unter möglicher Fernhaltung von Feuchtigkeit abfiltriert und gut mit Schwefelkohlenstoff gewaschen, dessen Reste man im Vakuum entfernt.

Man erhält ein weißes, allenfalls schwach gelbliches, mikrokristallines Pulver. Die Verbindung ist in kaltem Schwefelkohlenstoff mäßig, in Petroläther, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff kaum löslich. Mit Wasser reagiert sie unter Zischen, wobei Schwefelkohlenstoff entweicht, der durch Anzünden und Bildung von Schwefeldioxyd nachgewiesen werden kann.

Gef.	Al 11,54, 11,51	Cl 22,02, 21,92	OC ₆ H ₅ 58,59%
Ber.	11,29	22,27	58,47%



Diese Verbindung, welche das Analogon der vorstehend beschriebenen ist, erhält man leicht aus Aluminiumbromid und Phenol.

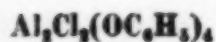
5 g wasserfreies Aluminiumbromid werden mit 3 g Phenol in 20 cm³ trockenem Schwefelkohlenstoff auf dem Wasserbad am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt, bis die Bromwasserstoffentwicklung nachläßt. Dabei scheidet sich das Reaktionsprodukt kristallin ab. Es wird unter möglicher Fernhaltung der Luftfeuchtigkeit abgesaugt, mit trockenem Schwefelkohlenstoff gewaschen und dessen Reste im Vakuum entfernt.

Man erhält ein weißes, bisweilen durch Spuren von Verunreinigungen gelblich oder rötlich gefärbtes Kristallpulver (Prismen). Die Verbindung ist sehr hygroskopisch, raucht schwach an der Luft und zersetzt sich mit Wasser unter Zischen. In kaltem Schwefelkohlenstoff ist sie mäßig löslich.

Gef.	Al 8,88, 8,96	Br 39,18, 39,38	OC ₆ H ₅ 45,73, 45,68%
Ber.	8,83	39,24	45,71%

Bisweilen wurde diese Verbindung auch mit einem ganzen Mol Schwefelkohlenstoff erhalten, ohne daß festgestellt werden konnte, welche Bedingungen hierfür maßgebend sind.

Gef.	Al 8,03, 8,37	Br 36,83, 37,33	OC ₆ H ₅ 42,86, 43,31%
Ber.	8,31	36,94	43,03%



Diese bereits von G. PERRIER²⁾ beschriebene Verbindung wurde erhalten, indem 5,5 g wasserfreies Aluminiumchlorid mit 8 g Phenol in 20—25 cm³ trockenem

¹⁾ A. CLAUS u. H. MERKLIN, Ber. dtsch. chem. Ges. 18 (1885), 2932.

²⁾ G. PERRIER, Bull. Soc. chim. France [3], 15 (1896), 1181.

Schwefelkohlenstoff bis zum Nachlassen der Chlorwasserstoffentwicklung auf dem Wasserbad am Rückflußkühler erhitzt wurden. Die Verbindung ist weiß, kristallin und in kaltem Schwefelkohlenstoff nur mäßig löslich. Durch Wasser wird sie zersetzt.

Gef.	Al 10,78, 11,07	Cl 14,29, 14,37	OC ₆ H ₅ 74,40, 74,36%
Ber.	10,85	14,26	74,89%.

Umsetzung vom wasserfreiem Aluminiumchlorid(-Bromid) mit siedendem Phenol.

Erhitzt man die wasserfreien Halogenide mit einem reichlichen Überschuß an Phenol, so lösen sie sich unter lebhafter Halogenwasserstoffentwicklung darin auf. Wenn man nach Beendigung derselben erkalten läßt und die erstarrte Schmelze nach dem Zerkleinern unter Ausschluß der Luftfeuchtigkeit mit Petroläther extrahiert, hinterbleibt eine feinpulverige, weiße Substanz (bei Verwendung von Aluminiumbromid ist sie bisweilen durch geringfügige Verunreinigungen schwach rosa gefärbt). Wenn genügend lange erhitzt wurde, enthält die Verbindung kein Halogen. Durch Wasser wird sie ruhig zersetzt. In Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol ist sie nicht merklich löslich. Die Analysenwerte, welche für Aluminium bei 9,1—9,6%, für den Phenolrest bei 90,5—91,2% lagen, stimmen annähernd für die Verbindung Al(OC₆H₅)₃ (Ber. Al 8,81%; OC₆H₅ 91,19%). Da die Substanz sehr hygroskopisch ist und leicht Phenol abgibt, sind die Abweichungen verständlich.

Ti(OC₆H₅)₄ · C₆H₅OH

Wenn man die von A. SCHUMANN⁷⁾ beschriebene Verbindung Ti(OC₆H₅)₄ · HCl oder die von G. P. LUTSCHINSKY⁸⁾ dargestellte TiCl₃(OC₆H₅) mit überschüssigem Phenol zum Sieden erhitzt, dann wird alles Halogen durch Phenol ersetzt. Einfacher ist es, Titan-tetrachlorid direkt mit überschüssigem Phenol zu erhitzen: Etwa 3 g Titan-tetrachlorid werden mit ungefähr 20 g Phenol unter Feuchtigkeitsausschluß zum Sieden erhitzt, bis die Chlorwasserstoffentwicklung fast aufgehört hat. Sodann läßt man die rotbraune Schmelze erkalten und behandelt sie mit einer gerade hinreichenden Menge Tetrachlorkohlenstoff. Dabei löst sich hauptsächlich das überschüssige Phenol, während das Reaktionsprodukt größtenteils ungelöst zurückbleibt. Man saugt die Kristalle ab, wäscht sie mit wenig Tetrachlorkohlenstoff und sodann mit Petroläther, dessen Reste man im Vakuum entfernt. Falls die Substanz noch etwas Chlor enthält, erhitzt man sie nochmals einige Zeit mit Phenol (5 g Phenol auf 1 g Substanz) und isoliert sie dann wieder in der beschriebenen Weise. Die Verbindung ist gut kristallisiert (Prismen) und je nach der Größe der Kristalle orange bis orangerot gefärbt. Sie löst sich in Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff, wird durch Wasser verhältnismäßig langsam zersetzt und schmilzt bei 159°.

Gef.	Ti 9,39, 9,36	OC ₆ H ₅ 90,22, 90,41%
Ber.	9,31	90,49%.

TiCl₂(C₁₀H₇O)₂

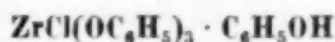
Zu 3 g β-Naphthol in 20 cm³ trockenem Schwefelkohlenstoff (das Naphthol wird nur zum Teil gelöst) bringt man 2 g Titan-tetrachlorid, wobei unter Chlor-

⁷⁾ A. SCHUMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. 21 (1888), 1079.

⁸⁾ G. P. LUTSCHINSKY, Z. anorg. allg. Chem. 225 (1927), 325.

wasserstoffentwicklung sofort eine tiefrote Lösung entsteht. Diese wird auf dem Wasserbad am Rückflußkühler erhitzt, bis die Chlorwasserstoffentwicklung nachläßt (etwa 1 Stunde). Das kristalline Reaktionsprodukt wird unter möglicher Fernhaltung von Feuchtigkeit abgesaugt, mehrmals mit wenig Schwefelkohlenstoff gewaschen und dessen Reste im Vakuum entfernt. Die Verbindung bildet dann ein tiefrotes, fast schwarzes Kristallpulver und zeigt unter dem Mikroskop schöne braunrote Täfelchen. Die Substanz wird langsam bereits durch die Luftfeuchtigkeit, rasch durch Wasser zersetzt.

Gef.	Ti 11,53, 11,92	Cl 17,40, 17,54%
Ber.	11,82	17,50%.



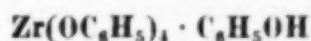
JANTSCH⁹⁾ erhielt in Petroläther als Lösungsmittel aus wasserfreiem Zirkontetrachlorid und Phenol die Verbindung $\text{ZrCl}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$, allerdings nach seiner Angabe durch Phenol verunreinigt, während in Benzol als Lösungsmittel nach seiner Beobachtung $\text{Zr}(\text{OC}_6\text{H}_5)_4$ entstehen soll. Wir fanden jedoch, daß in benzolischer Lösung zunächst die Verbindung $\text{ZrCl}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ entsteht:

0,8 g Zirkontetrachlorid wurde mit 1,6 g Phenol in 5 cm³ trockenem Benzol etwa 3 Stunden lang zum Sieden erhitzt (bei größeren Ansätzen muß länger erhitzt werden). Nach dem Erkalten wurden die abgeschiedenen Kristalle mit wenig Benzol und sodann mit Petroläther gewaschen, dessen Reste im Vakuum entfernt wurden. Die Verbindung kristallisiert in farblosen Prismen. Durch Wasser wird sie zersetzt.

Gef.	Zr 18,23, 18,21	Cl 7,29, 7,35	OC ₆ H ₅ 74,39, 74,16%
Ber.	18,24	7,09	74,47%.

Bei längerem Sieden schreitet die Reaktion jedoch weiter fort, indem auch das letzte Chloratom langsam durch Phenol ersetzt wird. So ergab z. B. ein Präparat obiger Zusammensetzung, nachdem es mit überschüssigem Phenol 14 Stunden lang in benzolischer Lösung erhitzt worden war, eine kristallisierte Substanz mit folgenden Analysenwerten:

Gef. Zr 16,86%, OC₆H₅ 81,61%, Cl nur noch 0,54%. Das Reaktionsprodukt nähert sich also in seiner Zusammensetzung sehr der Verbindung $\text{Zr}(\text{OC}_6\text{H}_5)_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ (Ber. Zr 16,36%, OC₆H₅ 83,46%). Letztere Verbindung kann man leicht auf dem unten beschriebenen Weg rein erhalten.



Etwa 1 g Zirkontetrachlorid wird mit 10 g Phenol zum Sieden erhitzt, wobei die Luftfeuchtigkeit fernzuhalten ist. Unter lebhafter Chlorwasserstoffentwicklung löst sich das Chlorid rasch auf. Wenn die Chlorwasserstoffentwicklung nachgelassen hat, läßt man völlig erkalten und behandelt die erstarrte Schmelze dann mit trockenem Tetrachlorkohlenstoff. Der ungelöste Anteil wird unter möglicher Abhaltung der Luftfeuchtigkeit abgesaugt, zunächst mit Tetrachlorkohlenstoff und dann mit Petroläther gewaschen, dessen Reste man im Vakuum entfernt. Man erhält ein weißes, aus kleinen Prismen bestehendes, sehr hygroskopisches Kristallpulver.

Gef.	Zr 16,57, 16,46	OC ₆ H ₅ 83,68, 83,24%
Ber.	16,36	83,46%.

⁹⁾ G. JANTSCH, J. pr. chem. 115 (1927), 7.

Umsetzung von wasserfreiem Thoriumchlorid mit Phenol.

Wasserfreies Thoriumchlorid reagiert ebenfalls mit Phenol, sowohl in benzolischer Lösung als auch beim direkten Erhitzen der beiden Komponenten. Die Umsetzung verläuft jedoch viel langsamer als beim Zirkontetrachlorid. Durch mehrstündiges Erhitzen von Thoriumchlorid mit überschüssigem Phenol zum Sieden und Behandlung der erkalteten Schmelze mit trockenem Tetrachlorkohlenstoff wurde eine kristallisierte Substanz erhalten, die häufig durch Verunreinigungen rosa gefärbt war. Sie wurde mit Tetrachlorkohlenstoff und dann mit Petroläther gewaschen, dessen Reste im Vakuum entfernt wurden. Die in Prismen kristallisierende Verbindung ist hygroskopisch und wird durch Wasser zersetzt. Die schwankenden Analysenwerte zeigten, daß die Substanz nicht rein war, ließen jedoch erkennen, daß es sich offenbar um die Verbindung $\text{ThCl}_2 \cdot (\text{OC}_6\text{H}_5)_2$ handelte. Ein geeignetes Lösungsmittel zum Umkristallisieren konnte nicht gefunden werden.

Zusammenfassung.

Es wird die Einwirkung von Phenol bzw. β -Naphthol auf verschiedene wasserfreie Metallhalogenide beschrieben. Aus den Eigenschaften der hierbei entstehenden und der bereits früher mit anderen Metallchloriden dargestellten Verbindungen ergibt sich, daß auf diese Weise sowohl salzartige Phenolate wie auch Ester der Phenole mit den entsprechenden Metallsäuren entstehen können. Die Phenolverbindungen, welche sich von Metallen der 3. und 4. Gruppe des periodischen Systems ableiten, nehmen teilweise eine Zwischenstellung ein.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für ihre Unterstützung.

München, Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

(Bei der Redaktion eingegangen am 2. Oktober 1943.)

Einfluß des Kationen- und Anionenradius auf die Bildung von Anlagerungskomplexen, untersucht an den Systemen Alkalimetavanadat-Alkalihalogenid.

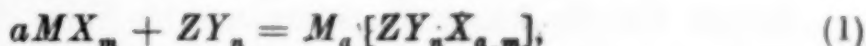
Von O. SCHMITZ-DUMONT UND ERIKA SCHMITZ.

Mit 12 Abbildungen im Text.

A) Einfluß des Kationenradius.

1. Einleitung und Problemstellung.

Für den Aufbau von Komplexionen sind Einflüsse der Raumerfüllung und energetische Momente von maßgebender Bedeutung. Es gibt Fälle, bei denen die Zahl der um ein Zentralion gruppierten Liganden niedriger ist, als man es auf Grund räumlicher Betrachtungen erwarten sollte (z. B. im $[\text{PtCl}_4]^{2-}$); andererseits kann die Koordinationszahl auch höhere Werte annehmen, als einer maximalen Raumerfüllung entsprechen würde (z. B. in den Orthonitraten M_2NO_4), was beidemale energetische Gründe hat. Beschränken wir uns auf die Bildung von Anlagerungsverbindungen aus den kristallisierten Komponenten im Sinne der Reaktionsgleichung



so ergibt sich unter der Voraussetzung, daß beide Komponenten Ionen-gitterstruktur besitzen, für die Bildungsenergie B des festen kristallisierten Komplexsalzes der Ausdruck

$$B = U_K + K - (a \cdot U_1 + U_2). \quad (2)$$

Hierin bedeuten U_1 und U_2 die Gitterenergien der Komponenten MX_m bzw. ZY_n , U_K die Gitterenergie der Anlagerungsverbindung, geltend für den Aufbau des Kristalles aus den Gitterbausteinen $\text{M}^{r.m+}$ und $[\text{ZY}_n\text{X}_{a.m}]^{r.s.m-}$ (r = Wertigkeit von X); K die dem Vorgange $\text{Z}^{n.s+} + a \cdot m\text{X}^{r-} + n\text{Y}^{s-} = [\text{ZY}_n\text{X}_{a.m}]^{r.s.m-}$ entsprechende Komplexbildungsenergie (s = Wertigkeit von Y).

E. ZINTL¹⁾ wies in einer Abhandlung über Orthosalze von Sauerstoffsäuren darauf hin, daß in vielen Fällen für das Zustandekommen einer Anlagerungsverbindung bestimmter Zusammensetzung die Größe der Komplexbildungsenergie K ausschlaggebend ist, wenn sich nämlich die Gitterenergien entgegengesetzten Vorzeichens in der Energiebilanz (2) weitgehend gegenseitig aufheben. Tatsächlich ver-

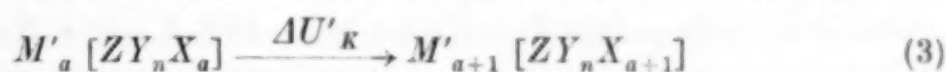
¹⁾ E. ZINTL u. W. MORAWIETZ, Z. anorg. allg. Chem. 286, (1938) 372.

mochte E. ZINTL die bei der Reaktion eines sauren Oxyds mit Natriumoxyd entstehenden Oxosalze in ihrer Zusammensetzung und insbesondere bezüglich der in den komplexen Anionen vorkommenden Koordinationszahlen lediglich durch Berechnung der Komplexbildungsenergien zu deuten, obwohl hierbei sehr vereinfachende Annahmen, wie die Vernachlässigung der Polarisationsarbeiten, gemacht wurden. Die durch diese angenäherte Berechnungsweise sich ergebenden maximalen Koordinationszahlen stimmen in fast allen Fällen mit den Experimentalbefunden überein. Man darf aber hieraus nicht folgern, daß die so erhaltenen Koordinationszahlen der Zentralatome unbedingt maximale sind. Sie gelten zunächst nur für die Systeme von sauren Oxyden mit Natriumoxyd. Hier mögen sich mehr oder weniger zufällig die Gitterenergien entgegengesetzten Vorzeichens in der Energiebilanz gegenseitig aufheben. Geht man vom Natriumoxyd zu den Oxyden des Kaliums, Rubidiums oder Caesiums über, so nimmt die in der Energiebilanz mit negativem Vorzeichen eingehende Gitterenergie U_1 des Alkalioxyds ab, andererseits auch die Gitterenergie U_K des Oxosalzes. Da jedoch die Gitterkonstanten des letzteren stets größer sind als die des Alkalimetalloxyds, so ist die Abnahme von U_1 größer als die von U_K , was einen Gewinn für die Bildungsenergie bedeutet, sodaß z. B. Verbindungen zwischen Caesiumoxyd und einem sauren Oxyd mit höherer Zähligkeit des Zentralatoms zustande kommen können als bei Verwendung von Natriumoxyd.

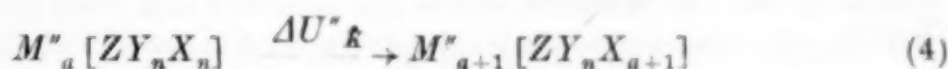
Ziehen wir alle Anlagerungsvorgänge im Sinne der Gleichung (1) in Betracht unter der vereinfachenden Annahme, daß M und X einwertig sind, so ergibt sich folgendes Bild:

Lagert 1 Mol der koordinativ ungesättigten Verbindung ZY_n im Maximum a Mole MX unter Bildung des Komplexsalzes $M_a [ZY_n X_a]$ an, wobei $Y = X$ sein kann, so bedeutet dies, daß bei einer weiteren Anlagerung von MX unter Bildung des Komplexsalzes $M_{a+1} [ZY_n X_{a+1}]$ kein Energiegewinn mehr erzielt wird, sondern Arbeit aufgewendet werden muß. Dies liegt in der Regel daran, daß die Bildungsenergie K_2 des Komplexions $[ZY_n X_{a+1}]^{(a+1)-}$ kleiner ist als die Bildungsenergie K_1 von $[ZY_n X_a]^{a-}$. Ist die Differenz der Komplexbildungsenergien $K_1 - K_2 = \Delta K$ nicht zu groß, so kann sie nach dem Gesagten überkompensiert werden durch die Verkleinerung ΔU_1 der mit negativem Vorzeichen in die Energiebilanz eingehenden Gitterenergie U_1 der sich anlagerenden Verbindung MX (vgl. Gleichung 2), was z. B. beim Übergang vom Lithiumsalz LiX zu den entsprechenden Salzen der übrigen Alkalimetalle der Fall ist. Durch die Verringerung von U_1 kann die Anlagerung von $(a + 1)$ Molen MX an 1 Mol ZY_n einen höheren Energiegewinn

bringen als die entsprechende Anlagerung von nur a Molen MX . Man wird also bei nacheinander folgender Verwendung der Alkalisalze MX in der Reihenfolge von LiX bis CsX unter Umständen ein Ansteigen der Koordinationszahl des Zentralatoms Z finden, die dann höhere Werte annimmt, als sich bei ausschließlicher Berücksichtigung der Komplexbildungsenergie berechnen würde. Die Erhöhung der Koordinationszahl wird jedoch erst dann erfolgen, wenn die Erniedrigung der Gitterenergie U_1 der Komponente MX um einen bestimmten Betrag größer ist als die Energie $\Delta B'$, die aufgewendet werden muß, um den mit dem kleineren Kationenradius maximal erreichbaren Koordinationstyp $M_a[ZY_nX_a]$ in den nächst höheren $M_{a+1}[ZY_nX_{a+1}]$ zu überführen. Dieser Betrag ist gleich der Differenz $\Delta U'_K - \Delta U''_K = \delta \Delta U_K$ der Gitterenergie-Änderungen, die den Übergängen



bezw.



entsprechen. M' soll dabei einen kleineren Ionenradius besitzen als M'' ; der Übergang (3) soll sich unter Anlagerung des Salzes $M'X$ nur bei Aufwendung der Arbeit $\Delta B'$ vollziehen, während der Übergang (4) unter Energiegewinn erfolgen soll. Die oben angedeutete Voraussetzung für den freiwilligen Verlauf der Anlagerung von $M''X$ gemäß dem Übergange (4) kann durch die Ungleichung

$$|\Delta U_1| > |\Delta B'| + |\delta \Delta U_K| \quad (5)$$

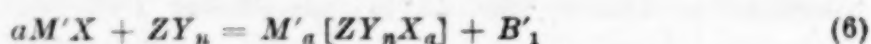
zum Ausdruck gebracht werden. Danach kann der für das Zustandekommen der Anlagerungsreaktion (3) fehlende Energiebetrag $|\Delta B'|$ nicht dadurch ausgeglichen werden, daß man durch Erhöhung des Kationenradius die Gitterenergie U_1 von $M'X$ um den gleichen Betrag $|\Delta B'|$ herabsetzt; vielmehr muß gemäß der Beziehung (5) die Verminderung ΔU_1 der Gitterenergie um einen Betrag erfolgen, der größer als $|\Delta B'| + |\delta \Delta U_K|$ ist.

Sowohl ΔU_1 als auch $\delta \Delta U_K$ hängen von der Änderung des Kationenradius ϱ ab. Durch Vergrößerung von ϱ kann man einen Anlagerungsvorgang, der bei kleinem Kationenradius nicht freiwillig verläuft, nur dann verwirklichen, wenn $\Delta U_1 = \varphi(\Delta \varrho)$ stärker ansteigt als $\delta \Delta U_K = \psi(\Delta \varrho)$, sodaß stets $|\Delta U_1| > |\delta \Delta U_K|$ bleibt. Dies ist in der Regel auch zunächst der Fall²⁾. Bei steigendem $\Delta \varrho$ tritt jedoch schließlich eine Umkehr ein, sodaß sich bei sehr hohen $\Delta \varrho$ -Werten

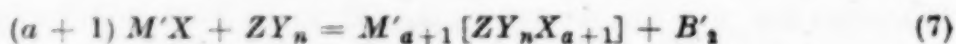
²⁾ Über die hierfür notwendige Voraussetzung siehe weiter unten die Gleichungen 15 bis 20.

die beiden Funktionen überschneiden ($\Delta U_1 = \delta \Delta U_K$) und die Ungleichung (5) nicht mehr erfüllt ist. Die Folge davon ist, daß bei Erhöhung des Kationenradius über einen oberen Grenzwert hinaus der Anlagerungsvorgang wiederum nicht freiwillig verlaufen kann, sondern einen Energieaufwand erfordert. Wird also der Kationenradius, von kleinen Werten beginnend, fortlaufend vergrößert, so steigt die bei dem Anlagerungsvorgang $M_a[ZY_nX_a] + MX \rightarrow M_{a+1}[ZY_nX_{a+1}]$ frei werdende Energie bis zu einem Maximum an, um schließlich auf Null und danach auf negative Werte abzusinken.

Wir gehen von den beiden Reaktionsgleichungen



und



aus; B'_1 sei größer als B'_2 , sodaß nur der Vorgang (6) stattfindet. Gemäß Gleichung (2) gilt:

$$B'_1 = U'_{K_1} + K_1 - [a \cdot U'_1 + U_2] \quad (8)$$

und

$$B'_2 = U'_{K_2} + K_2 - [(a+1) \cdot U'_1 + U_2]. \quad (9)$$

Die Differenz

$$B'_2 - B'_1 = U'_{K_2} - U'_{K_1} + K_2 - K_1 - U'_1 \quad (10)$$

bezw.

$$\Delta B' = \Delta U'_K + \Delta K - U'_1 \quad (11)$$

bedeutet die Energie, die bei der Anlagerung eines weiteren Moles $M'X$ an $M'_a[ZY_nX_a]$ zu $M'_{a+1}[ZY_nX_{a+1}]$ gewonnen wird bzw. aufgewendet werden muß, je nachdem, ob $\Delta B'$ einen positiven oder negativen Wert besitzt.

Geht man zu einem Salz $M''X$ mit der Gitterenergie U''_1 über, dessen Kationenradius größer ist als der des Salzes $M'X$ mit der Gitterenergie U'_1 , so ist $U''_1 < U'_1$. Als Differenz der Bildungsenergien $B''_2 - B''_1 = \Delta B''$ der Komplexsalze $M''_{a+1}[ZY_nX_{a+1}]$ und $M''_a[ZY_nX_a]$ ergibt sich analog (11) die Beziehung

$$\Delta B'' = \Delta U''_K + \Delta K - U''_1. \quad (12)$$

Soll der Anlagerungsvorgang $M''_a[ZY_nX_a] + M''X = M''_{a+1}[ZY_nX_{a+1}]$ tatsächlich erfolgen, muß $\Delta B''$ positiv sein. Die Gleichungen (11) und (12) ergeben, mit dieser Forderung kombiniert:

$$\Delta B'' = U'_1 - U''_1 - (\Delta U'_K - \Delta U''_K) + \Delta B' > 0 \quad (13)$$

bezw.

$$\Delta U_1 > |\Delta B'| + \delta \Delta U_K \quad (14)$$

wobei $U'_1 - U''_1 = \Delta U_1$ und $\Delta U'_K - \Delta U''_K = \delta \Delta U_K$ ist.

Der Sinn dieser Ungleichung, die mit der Beziehung (5) identisch ist, wurde bereits am Schluß des vorhergehenden Absatzes erläutert.

Für die Größe $\delta \Delta U_K$ läßt sich unter Vernachlässigung der Born'schen Abstossungskoeffizienten die Beziehung

$$\delta \Delta U_K = \Delta q \cdot (k_2 - k_1)/r(r + \Delta q) \quad (15)$$

ableiten, wobei die vereinfachende Annahme gemacht ist, daß die Ionenabstände im Kristallgitter beim Übergang vom Komplexsalz $M'_a [ZY_n X_a]$ zum Komplexsalz $M'_{a+1} [ZY_n X_{a+1}]$ in erster Annäherung konstant bleiben. Dabei bedeutet r bzw. $r + \Delta\varrho$ den Mittelpunktsabstand Kation—Anion in den Komplexsalzen $M'_a [ZY_n X_a]$ bzw. $M'_{a+1} [ZY_n X_{a+1}]$; $k_1 = U'_{K1} \cdot r = a \cdot e^2 \cdot N \cdot \alpha_1$; $k_2 = U'_{K1} \cdot r = (a+1) \cdot e^2 \cdot N \cdot \alpha_2$ (α_1 u. α_2 sind die Madelungschen Zahlen für die Komplexsalze $M'_a [ZY_n X_a]$ und $M'_{a+1} [ZY_n X_{a+1}]$ mit den Gitterenergien U'_{K1} und U'_{K2}).

Aus $U'_{K2} > U'_{K1}$ folgt $k_2 > k_1$. Für ΔU_1 ergibt sich der Ausdruck

$$\Delta U_1 = k_2 \cdot \Delta\varrho / \varrho (\varrho + \Delta\varrho). \quad (16)$$

Hierin bedeutet ϱ den Mittelpunktsabstand Kation—Anion im Salz $M'X$, $k_2 = U'_{K2} \cdot \varrho = e^2 \cdot N \cdot \alpha_2$ (α_2 = Madelungsche Zahl für $M'X$ und $M''X$).

Werden die Gleichungen (15) und (16) in die Ungleichung (14) eingesetzt, so ergibt sich der Ausdruck

$$k_2 \cdot \Delta\varrho / \varrho (\varrho + \Delta\varrho) - \Delta\varrho \cdot (k_2 - k_1) / r (r + \Delta\varrho) > |\Delta B'|. \quad (17)$$

Da stets $r > \varrho$, nimmt das erste Glied der Differenz (17) mit wachsendem $\Delta\varrho$ stärker zu als der Subtrahend, wenn der Koeffizient $(k_2 - k_1)$ des letzteren nicht zu groß ist. Die Differenz (17) stellt eine Funktion mit einem Maximum dar, sofern dieselbe, wie dies durch die Bedingung (17) gefordert wird, überhaupt positive Werte liefert. Um die Verhältnisse besser übersehen zu können, bringen wir die Bedingung (17) zunächst auf die Form

$$\frac{\Delta\varrho/\varrho}{1 + \Delta\varrho/\varrho} - \frac{\Delta\varrho/\varrho}{f^2 + f \Delta\varrho/\varrho} \cdot \frac{k_2 - k_1}{k_2} > |\Delta B'| \cdot \frac{\varrho}{k_2}, \quad (18)$$

indem wir $r = f \cdot \varrho$ setzen. $\Delta\varrho/\varrho$ ist der Bruchteil, um den der Mittelpunktsabstand Anion—Kation beim Übergang von $M'X$ zu $M''X$ erhöht wird, und $f = r/\varrho$ stellt das Verhältnis der entsprechenden Abstände beim Komplexsalz $M'_a [ZY_n X_a]$ und dem Salz $M'X$ dar. Wir setzen $(k_2 - k_1)/k_2 = c$ und $\Delta\varrho/\varrho = q$ und erhalten

$$q/(1+q) - q \cdot c/(f^2 + fq) = \xi > |\Delta B'| \varrho/k_2. \quad (19)$$

Das Maximum der Funktion ξ liegt bei dem Wert

$$q = [c + \sqrt{c^2 - f(1 + \sqrt{c})}]/(1 - c); \quad (20)$$

q ist nur dann positiv, wenn $c < f^2$ ist. Es befindet sich bei einem umso höheren Wert von q , je kleiner c gegenüber f^2 ist; damit steigt zugleich die Höhe des Maximums. Hieraus ergeben sich folgende Schlüsse:

1. Die Erhöhung des Kationenradius um die Größe $\Delta\varrho$ kann bezüglich der Anlagerungsreaktion nur dann Erfolg haben, wenn der Mittelpunktsabstand Anion—Kation r beim Komplexsalz beträchtlich größer ist als der entsprechende Abstand ϱ beim Salz $M'X$, sodaß $(r/\varrho)^2 = f^2 > c$, wird.

Der Wert von $c = (k_2 - k_1)/k_2 = [(a+1) e^2 N \alpha_2 - a e^2 N \alpha_1] / e^2 N \alpha_2 = a(\alpha_2 - \alpha_1)/\alpha_2 + \alpha_1/\alpha_2$ steigt linear mit der Ladung a des Komplexions $[ZY_n X_a]^{a-}$ an und wird ferner durch die Madelungschen Zahlen α_1 , α_2 und α_3 bedingt.

Ferner muß der Wert für das Produkt $|\Delta B'| \varrho/k_2$ kleiner sein als der des Maximums der Funktion ξ (19). Auch wenn diese Bedingung erfüllt ist, wird sich in manchen Fällen die Anlagerungsreaktion durch Erhöhung des Katio-

nenradius nicht verwirklichen lassen, wenn das Maximum bei einem zu großen Wert für $q = \Delta\varrho/\varrho$ liegt, sodaß die notwendige Erhöhung $\Delta\varrho$ praktisch nicht erreicht werden kann.

2. Da die Funktion ξ ein Maximum besitzt, ist vorauszusehen, daß bei Vergrößerung des Kationenradius über einen bestimmten Wert hinaus die Bedingung (19) für das Zustandekommen des Anlagerungsvorganges nicht mehr erfüllt ist, sodaß etwa die Bildung des Komplexsalzes $M_{a+1}[ZY_nX_{a+1}]$ bei Verwendung der K- und Rb-Salze stattfindet, nicht dagegen bei Verwendung der Na- und Cs-Salze, indem bei der Kombination der Na-Salze NaX und $Na_a[ZY_nX_a]$ der Wert für $q = \Delta\varrho/\varrho$ zu klein, bei entsprechender Kombination der Cs-Salze dagegen zu groß ist.

Die vorstehenden Betrachtungen befassen sich mit der Möglichkeit, durch Vergrößerung des Kationenradius die Zahl der sich anlagernden Salz-molekeln zu erhöhen. Es kann aber auch der Fall vorliegen, daß sich das Salz $M'X$ an die Verbindung ZY_n überhaupt nicht addiert und daß Verbindungsbildung erst eintritt, wenn die Gitterenergie von $M'X$ durch Vergrößerung des Kationenradius genügend gesunken ist, sodaß die Bedingung (14) erfüllt ist. In der Ungleichung (14) ist dann für $\Delta B'$ die Bildungsenergie für das Komplexsalz $M'[ZY_nX]$ entsprechend dem Vorgange $M'X + ZY_n = M'[ZY_nX] + \Delta B'$ zu setzen und für $\delta \Delta U_K$ die Differenz $U'_K - U''_K$ der Gitterenergien von $M'[ZY_nX]$ bzw. $M''[ZY_nX]$. Man darf also aus der Unfähigkeit etwa eines Natriumsalzes NaX , sich mit einer anderen salzartigen Verbindung ZY_n zu einem Komplexsalz zu verbinden, nicht folgern, daß sich ZY_n nicht mit analogen Salzen der übrigen Alkalimetalle zu vereinigen vermag oder daß Z in seiner Verbindung ZY_n bereits koordinativ gesättigt sei.

Die gemachten Darlegungen lassen die mit zunehmendem Kationenradius steigende Tendenz zur Bildung von Anlagerungsverbindungen voraussehen. Um dies zu prüfen, lag es nahe, im Anschluß an die eingangs zitierte Arbeit von E. ZINTL und W. MORAWIETZ über Orthosalze von Sauerstoffsäuren zunächst die Komplexsalzbildung zwischen sauren Oxyden und den Oxyden von Kalium, Rubidium und Caesium zu untersuchen. Da jedoch die Reindarstellung dieser Oxyde nicht einfach ist und das Experimentieren mit denselben große Schwierigkeiten bereitet, haben wir statt der Oxyde die Alkalifluoride, die in mancher, besonders komplexchemischer Beziehung, den Oxyden ähneln, verwandt. Wir untersuchten vorerst deren Anlagerungsfähigkeit an entsprechende Metavanadate. Die Versuchsergebnisse, über die im folgenden berichtet wird, stehen mit unseren Überlegungen in Einklang ebenso wie zahlreiche bereits in der Literatur beschriebene Beobachtungen. Wir verzichten auf eine ausführliche Literaturübersicht und gehen

lediglich auf zwei Arbeiten neueren Datums ein, die sich mit dem Einfluß des Kationenradius auf die Bildung von Doppelverbindungen befassen.

In einer Abhandlung über das System NaCl/MgCl_2 diskutieren W. KLEMM und P. WEISS³⁾ den Einfluß des Kationenradius auf die Bildung von Doppelhalogeniden des Magnesiums. Aus den Experimentalbefunden G. KELLNERS⁴⁾, wonach MgBr_2 wohl mit KBr zwei chemische Verbindungen, $\text{MgBr}_2 \cdot \text{KBr}$ und $\text{MgBr}_2 \cdot 2\text{KBr}$, mit NaBr dagegen nur ein eutektisches System bildet, wird gefolgert, daß die Neigung der Alkalihalogenide, mit Magnesiumhalogeniden Verbindungen einzugehen, umso mehr hervortritt, je größer die Verschiedenheit der Radien des Alkali- und Magnesiumions ist. Es ist nicht wahrscheinlich, daß die Verbindung $\text{MgBr}_2 \cdot \text{KBr}$ ein echtes Komplexsalz mit komplexen MgBr_3^- -Ionen als selbständige Gitterbausteine darstellt; vielmehr wird die kristallisierte Verbindung ein Koordinationsgitter bilden, das mit K^- , Mg^{2+} und Br^- -Ionen besetzt ist ähnlich wie bei dem Doppelfluorid $\text{MgF}_2 \cdot \text{KF}$, dessen Kristallgitter dem Perowskit-Typ angehört. Die obigen, für die Bildung ausgesprochener Komplexsalze abgeleiteten Beziehungen können deshalb auf die Doppelhalogenide des Magnesiums keine direkte Anwendung finden, obwohl der Effekt, der bei einer Vergrößerung des Alkaliions eintritt, in der gleichen Richtung liegt unabhängig davon, ob es sich um wahre Komplexsalz- oder um Doppelsalzbildung handelt. Wie A. DIETZEL⁵⁾ zeigen konnte, kommt es bei der Doppelsalzbildung in erster Linie nicht auf den Unterschied zwischen den Radien der beiden am Aufbau des Doppelsalzes beteiligten Kationen, sondern auf den Feldstärkenunterschied an, wobei als Feldstärke der Ausdruck $z \cdot e/a^2$ zu verstehen ist; hierin bedeutet z die Ladungszahl, e das elektrische Elementarquantum und a die Summe von Kationen- und Anionenradius. Im Allgemeinen muß der Feldstärkenunterschied der beiden Kationen, die zusammen mit dem gemeinsamen Anion das Kristallgitter aufbauen sollen, einen unteren, angebbaren Grenzwert überschreiten, damit die Bildung des Doppelsalzes erfolgen kann.

2. Versuchsergebnisse

Verbindungen der Alkalifluoride mit entsprechenden Alkalimetavanadaten können sich nach dem Schema $a\text{MF} + \text{MVO}_3 = \text{M}_{a+1}[\text{VO}_3\text{F}_a]$ bilden. Verbindungen dieses Typs waren noch nicht bekannt. Alle bisher dargestellten Fluorokomplexe mit fünfwertigem Vanadium leiten sich von Vanadiumoxyfluoriden durch Anlagerung anderer Fluoride und nicht von Vanadaten ab.

Die verschiedenen Systeme wurden von uns unter Zuhilfenahme der üblichen röntgenographischen Prüfung nach der Methode der thermischen Analyse untersucht, wobei wir von Alkalimetavanadaten und entsprechenden Alkalifluoriden ausgingen. Erstere wurden aus den betreffenden Alkalikarbonaten durch Zusammenschmelzen mit berechneten Mengen reinen Vanadin(V)-oxyds gewonnen. Die Alkalifluoride,

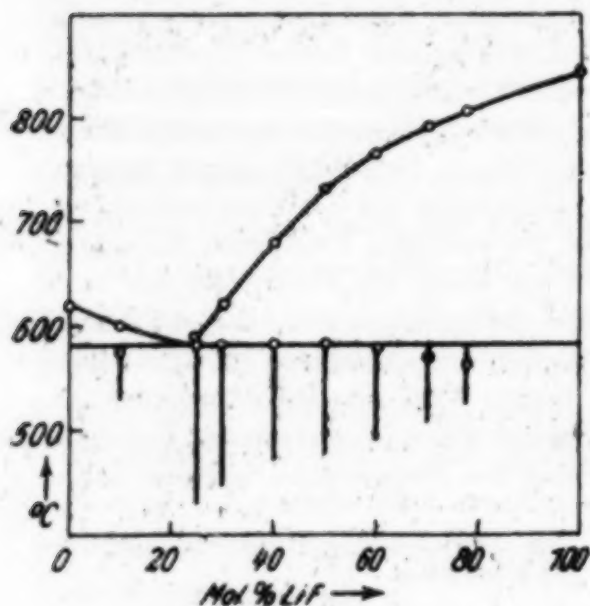
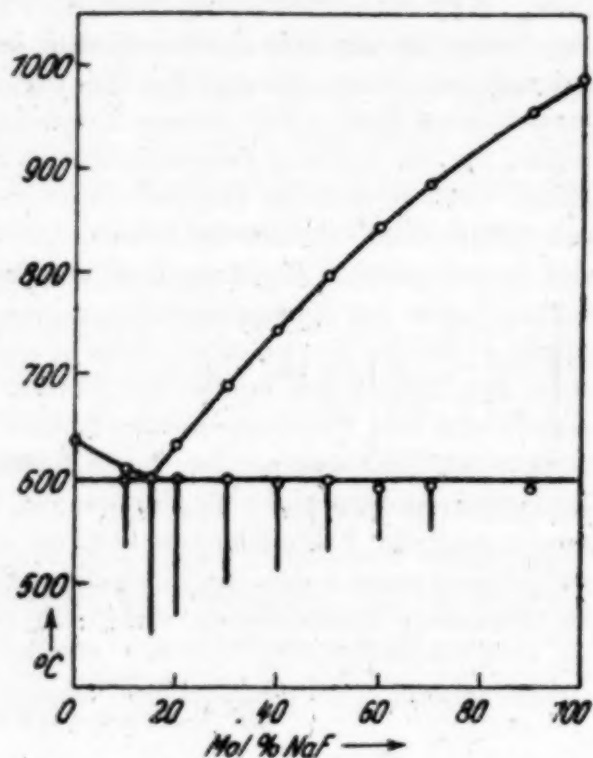
³⁾ W. KLEMM u. P. WEISS, Z. anorg. allg. Chem. 245 (1940), 279.

⁴⁾ G. KELLNER, Z. anorg. allg. Chem. 99 (1917), 158.

⁵⁾ A. DIETZEL, Z. Elchem. 48 (1942), 9, 18.

stellten wir dar durch Auflösen der Karbonate in überschüssiger Flußsäure und nachfolgendes Eindampfen, Trocknen und Glühen bis zu Temperaturen, die in der Nähe der jeweiligen Schmelzpunkte lagen.

Wie aus den Abbildungen 1 und 2 hervorgeht, sind in den Systemen LiF/LiVO_3 und NaF/NaVO_3 keine chemischen Verbindungen vorhanden; es liegen einfache eutektische Systeme vor. Offenbar sind die Gitterenergien von LiF und NaF zu groß, als daß bei der Anlagerung dieser Fluoride an die entsprechenden Metavanadate ein Energiegewinn erzielt werden könnte.

Abb. 1. System LiVO_3/LiF .Abb. 2. System NaVO_3/NaF .

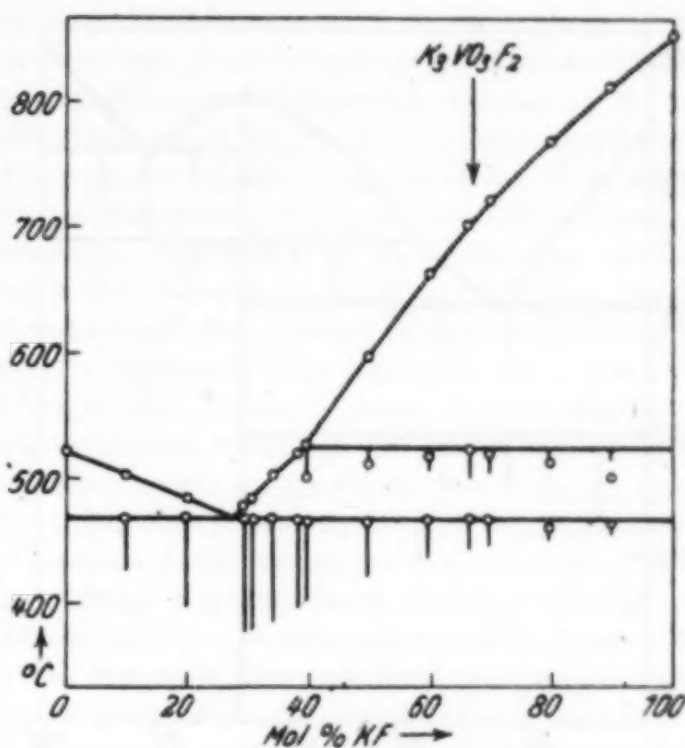
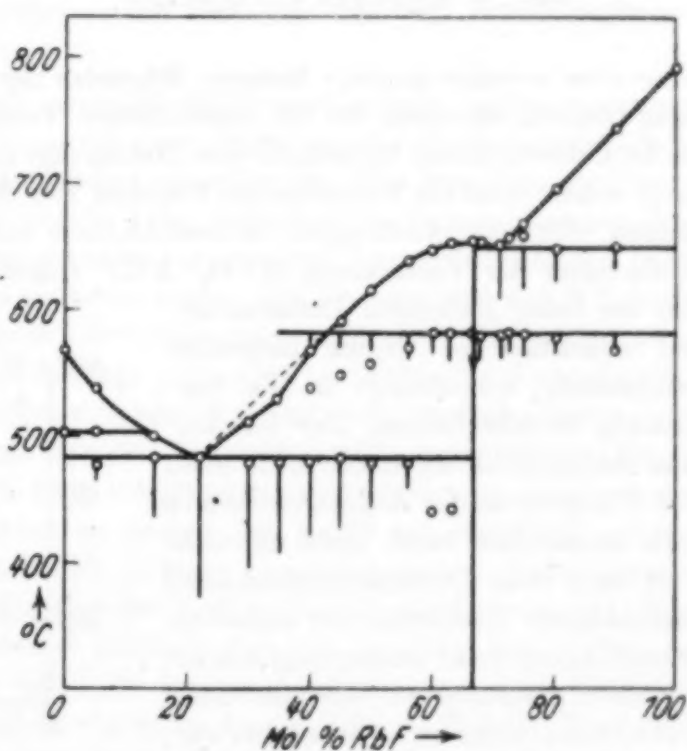
Geht man zu dem System KF/KVO_3 über, so zeigt das Erstarrungsdiagramm (Abb. 3) die Existenz einer inkongruent schmelzenden Verbindung. Dieses Ergebnis ließ sich durch die röntgenographische und optische Untersuchung bestätigen. Nach den Haltezeiten für die Zersetzungstemperatur der Verbindung kommt der Verbindung die Zusammensetzung $\text{KVO}_3 \cdot 2\text{KF}$ zu.

Ist die Gitterenergie des Kaliumfluorids demnach klein genug, um die Bildung einer, wenn auch wenig stabilen Verbindung mit dem Metavanadat zu ermöglichen, so war zu erwarten, daß bei weiterer Erniedrigung der Gitterenergie durch Erhöhung des Kationen-radius, wie dies beim Übergang zum Rubidiumfluorid der Fall ist, eine stabile Verbindung nachzuweisen sei. Tatsächlich zeigt das Diagramm des Systems RbF/RbVO_3

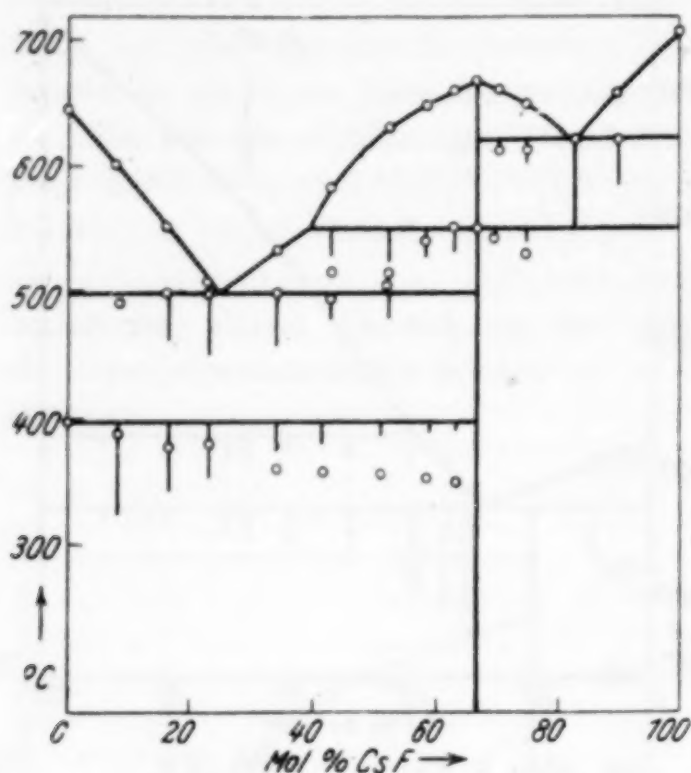
(Abb. 4) die Existenz einer Verbindung der Formel $\text{RbVO}_3 \cdot 2\text{RbF}$ durch eindeutiges, wenn auch flaches Maximum an. Noch ausgeprägter ist das Maximum im System CsVO_3/CsF (Abb. 5), das wiederum bei der Zusammensetzung $\text{CsVO}_3 \cdot 2\text{CsF}$ liegt.

Wenn auch die Beständigkeit der nachgewiesenen Verbindungen vom Typ $\text{MVO}_3 \cdot 2\text{MF}$ vom Kalium- zum Cäsiumsalz merkbar ansteigt, so reicht die Komplexität jedoch in keinem Fall für die Bildung der Verbindung in wässriger Lösung aus. Selbst das Cäsiumsalz zerfällt beim Lösen in Wasser in die Komponenten, und beim Verdunsten kristallisiert zunächst reines Cäsiummetavanadat aus⁶⁾.

Bevor wir die Versuchsergebnisse diskutieren, sollen im folgenden zunächst die einzelnen Systeme näher besprochen werden.

Abb. 3. System KVO_3/KF .Abb. 4. System RbVO_3/RbF .

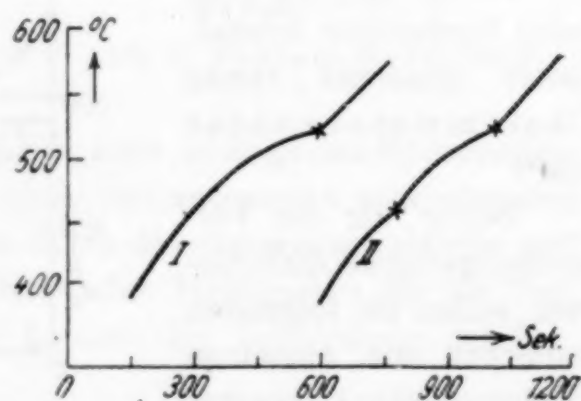
⁶⁾ Vgl. dagegen das Verhalten der Alkaliorthovanadate gegen Alkalifluorid. Natriumorthovanadat gibt gerade in wässriger Lösung mit NaF eine Verbindung von der Formel $2\text{Na}_3\text{VO}_4 \cdot \text{NaF} \cdot 19\text{H}_2\text{O}$ [G. L. CLARK u. S. T. GROSS, Z. Krist. 98 (1938) 107], während nach unseren Versuchsergebnissen, über die in einer weiteren Abhandlung berichtet wird, aus dem Schmelzflusse keine Verbindung auskristallisiert; es handelt sich um ein einfaches eutektisches System.

Abb. 5. System CsVO_3/CsF .a) Das System KF/KVO_3 .

Beim System KF/KVO_3 (Abb. 3) zeigten die Abkühlungskurven auch von Schmelzen, die über die Zusammensetzung der Verbindung hinaus überschüssiges Kaliumfluorid enthielten, zwei Haltepunkte. Der obere entspricht dem Zersetzungspunkt der Verbindung, der untere der eutektischen Temperatur des Teilsystems $\text{KVO}_3/\text{KVO}_3 \cdot 2 \text{KF}$. Auch in den Aufschmelzkurven zeichnete sich der untere Haltepunkt deutlich ab. Offenbar verläuft die bei der Zersetzungstemperatur im Laufe des Abkühlungsvorganges stattfindende Reaktion zwischen Schmelze und fester Phase nur unvollkommen, sodaß stets

mehr oder weniger geringe Mengen Schmelze der eutektischen Zusammensetzung übrig bleiben, die dann bei der eutektischen Temperatur erstarren. Die mikroskopische Untersuchung bestätigte dies. Neben den monoklinen Nadelchen der Verbindung waren stets die rhombischen Prismen des Kaliummetavanadates zu erkennen. Wir versuchten einen Schmelzkuchen von der stöchiometrischen Zusammensetzung der Verbindung $\text{KVO}_3 \cdot 2 \text{KF}$ durch dreitägiges Tempern bei 490° , also bei einer zwischen Zersetzung- und eutektischem Punkt liegenden Temperatur, quantitativ in die Verbindung zu überführen. Der eutektische Haltepunkt zeichnete sich nach dem Tempern in der Aufschmelzkurve auch tatsächlich nicht mehr ab, während nach dem Durchschmelzen und abermaligem Erstarren der eutektische Haltepunkt ausgeprägt wie bei der nicht getemperten Substanz in der Aufschmelzkurve zu erkennen war, wie aus Abb. 6 zu ersehen ist. Trotzdem genügte auch das dreitägige Tempern nicht zur vollkommenen Gleichgewichtseinstellung, da im Röntgenogramm immer noch die Linien des Kaliumfluorids auftraten. Eine ähnliche Beobachtung mangelnder Gleichgewichtseinstellung wurde z. B. von W. Klemm und P. Weiss beim System $\text{NaCl}/\text{MgCl}_2$ gemacht³⁾.

Bemerkenswert ist ferner, daß die peritektische Reaktion $\text{KF} + \text{Schmelze} \rightarrow \text{KVO}_3 \cdot 2 \text{KF}$ auf den Abkühlungskurven bei umso tieferen Tempe-

Abb. 6. Aufschmelzkurven im System KVO_3/KF .

raturen in Erscheinung tritt, je mehr die Zusammensetzung der Schmelze von derjenigen der Verbindung abweicht. Derartige „Verschleppungen“ peritektischer Temperaturen sind auch bei anderen Systemen beobachtet worden, z. B. von O. MENGE⁷⁾ bei den Systemen $\text{CaCl}_2/\text{NaCl}$ und $\text{MgCl}_2/\text{NaCl}$. Die Abkühlungskurven des Systems KF/KVO_3 zeigen während der peritektischen Reaktion Haltezeiten, die ein Maximum aufweisen, wenn die Zusammensetzung der Schmelze derjenigen der Verbindung $\text{KVO}_3 \cdot 2 \text{KF}$ entspricht. Während nun die Haltezeiten im Diagramm nach rechts mit zunehmendem KF-Gehalt kontinuierlich abnehmen, steigen sie nach Durchlaufen eines Minimums nach links bei abnehmendem KF-Gehalt wieder an. So kommt die peritektische Haltezeit ihrem Maximum nahe, wenn der KF-Gehalt der Schmelze 40% beträgt. Dies entspricht einer Zusammensetzung, die im Diagramm durch eine Ordinatenachse festgelegt ist, die in unmittelbarer Nähe des Schnittpunktes zwischen Liquiduslinie und peritektischer Geraden, etwas nach der KF-Seite verschoben, liegt. Die Anomalität dürfte hier folgendermassen zu erklären sein: Infolge der sehr langsam verlaufenden peritektischen Reaktion zwischen dem in sehr geringer Menge abgeschiedenen Kaliumfluorid und der Schmelze macht sich die Reaktion auf der Abkühlungskurve nicht bemerkbar. Die Temperatur fällt stetig ab, ohne daß nach Unterschreiten der peritektischen Temperatur die Verbindung infolge zu geringen Keimbildungsvermögens auskristallisiert. Nach starker Unterkühlung tritt schließlich Kristallisation der Verbindung ein, sodaß der Reaktionswärme noch die Kristallisationswärme hinzukommt, die nun im Wesentlichen die Haltezeit aus der Abkühlungskurve bestimmt.

Schmelzen, deren KF-Gehalt unter 39 Molprozenten liegt, sollten beim Abkühlen primär nur die Verbindung und nach Erreichen der eutektischen Temperatur auch noch Kaliummetavanadat ausscheiden. Wie aus dem Röntgenogramm hervorgeht (siehe Tab. 1, Spalte III), enthalten die Schmelzkuchen doch noch Kaliumfluorid, wenn auch sicher nur in geringer Menge, da nicht alle Interferenzlinien des KF auf dem Film zu sehen waren. Die Beimengung von KF dürfte in erster Linie durch das im Vergleich zur Verbindung viel bessere Keimbildungsvermögen des Kaliumfluorids bedingt sein, dem zur Folge die Kristallisation der Verbindung die Ausscheidung von festem Kaliumfluorid auslöst. Dieses sollte während des Erstarrungsvorganges von der Schmelze vollkommen unter Bildung der Verbindung aufgezehrt werden. Hierzu kommt es jedoch nicht, da die Geschwindigkeit der peritektischen Reaktion zu gering ist, sodaß ein thermodynamisch instabiles Kristallgemisch entsteht. Es ist nicht ausgeschlossen, daß die Kristallisation der Verbindung die Kristallisation des Kaliumfluorids direkt induziert. Wird die Zusammensetzung der Schmelze so gewählt, daß sich primär Kaliummetavanadat abscheidet, so findet natürlich keine Kristallisation von Kaliumfluorid statt, wie aus dem Röntgenogramm (siehe Tab. 1, S. 341, Spalte IV) hervorgeht. Allenfalls könnte die Interferenz Nr. 4 als von Kaliumfluorid herührend gedeutet werden. Wir nehmen jedoch an, daß es sich hierbei um eine Linie der Verbindung handelt, die mit der KF-Linie koinzidiert, da einerseits die übrigen KF-Linien, auch solche starker Intensität (Nr. 10, 29, 34, 51, 56) auf dem Röntgenfilm nicht vorhanden sind und andererseits die fragliche Linie nicht dem Kaliummetavanadat zugeschrieben werden kann, wie ein Vergleich mit den in Spalte IV der Tabelle aufgeführten Beugungswinkeln 2θ zeigt.

⁷⁾ O. MENGE, Z. anorg. allg. Chem. 72 (1911), 162, 176.

b) Das System RbF/RbVO_3 .

In dem System RbF/RbVO_3 (Abb. 4) ist das bei der Zusammensetzung der Verbindung $\text{RbVO}_3 \cdot 2\text{RbF}$ liegende Maximum nur ganz schwach ausgeprägt. Der Temperaturanstieg vom Eutektikum des Teilsystems $\text{RbF/RbVO}_3 \cdot 2\text{RbF}$ bis zum Maximum beträgt knapp 5° . Daß es sich wirklich um eine kongruent schmelzende Verbindung handelt, ergibt sich auch daraus, daß im Gegensatz zum System KF/KVO_3 der eutektische Haltepunkt des Teilsystems Metavanadat/Verbindung auf den Abkühlungskurven von Schmelzen mit höheren als dem Maximum zukommenden RbF -Gehalten nicht mehr zu erkennen ist. Der eutektische Haltepunkt des Teilsystems $\text{RbF/RbVO}_3 \cdot 2\text{RbF}$ zeichnet sich auch bei höheren RbF -Gehalten auf den Abkühlungskurven deutlich ab. Die Beugungswinkel 2θ der Debyeogramme von RbF , der Verbindung und von RbVO_3 sind in Tab. 2 (S. 342) einander gegenübergestellt. Die meisten Linien des von der Verbindung erhaltenen Röntgenogrammes sind mit Sicherheit als neue Linien, die nicht mit denen des RbF oder RbVO_3 zusammenfallen, anzusehen. Die RbF -Linien Nr. 22, 42, 46, 57 und 66 kommen auch im Röntgenogramm der Verbindung vor. Man kann sie als Koinzidenzen oder als durch geringe Beimengungen von RbF verursacht deuten. Das Analoge gilt für die RbVO_3 -Linien Nr. 13, 18, 26, 30, 54, 55. Bei der Interferenz Nr. 1 handelt es sich ohne Zweifel um eine Koinzidenz zwischen einer RbF - und einer Verbindungs-Linie.

Sowohl RbVO_3 als auch die Verbindung besitzen je einen Umwandlungspunkt bei 504 bzw. 582° . Letztere Temperatur sinkt gegen das Eutektikum $\text{RbVO}_3/\text{RbVO}_3 \cdot 2\text{RbF}$ ab, obwohl keine Mischkristallbildung zu erkennen ist, eine Erscheinung, die auch in anderen Fällen beobachtet wurde⁹⁾. Liegt der Umwandlungspunkt, wie es beim System RbF/RbVO_3 zutrifft, oberhalb der eutektischen Temperatur, so weist normalerweise die Liquiduskurve einen Knick auf, der mit der Umwandlungstemperatur zusammenfällt. Die Kurve sollte etwa so verlaufen, wie es in Abb. 4 durch Strichelung angedeutet ist. In dem betrachteten System findet man den Knickpunkt jedoch wesentlich unterhalb der Umwandlungstemperatur. Offenbar ist das Keimbildungsvermögen der energiereicheren Form der Verbindung wesentlich größer als das der energieärmeren, sodaß sich aus der Schmelze bis zu einem gewissen Grade der Unterkühlung die energiereichere Form als instabile Phase ausscheidet.

c) Das System CsF/CsVO_3 .

Das Erstarrungsdiagramm des Systems CsF/CsVO_3 (Abb. 5) besitzt ein gut ausgeprägtes Maximum. Die Verbindung $\text{CsVO}_3 \cdot 2\text{CsF}$ ließ sich durch das Debyeogramm wohl charakterisieren, wie aus Tab. 3 hervorgeht, in der die Beugungswinkel 2θ von CsF (Spalte I), der Verbindung (Spalte II), eines Gemisches von Verbindung und CsF (58 Mol %; Spalte III) und von CsVO_3 (Spalte IV) gegenübergestellt sind.

Auch im System CsF/CsVO_3 treten zwei Umwandlungspunkte auf, und zwar bei 397 und 550° ; sie sind dem Cäsiummetavanadat bzw. der Verbindung zuzuordnen. Insbesondere die Umwandlungstemperatur der Verbindung fällt gegen

⁹⁾ Siehe z. B. bei E. KORRENG, Z. anorg. allg. Chem. 91 (1915), 194; der Umwandlungspunkt der Verbindung $\text{LiCl} \cdot 2\text{CsCl}$ im System LiCl/CsCl kann von 362 auf 346° gedrückt werden; ähnlich liegen die Verhältnisse beim System RbF/AlF_3 [N. FISCHER u. A. BASKOW, Z. anorg. allg. Chem. 81 (1913), 355].

Tabelle 1. System KF/KVO₃; Beugungswinkel 2 θ .
Cu-Strahlung (Ni-Filter).

	I KF	II 66,7 Mol % KF	III 33,0 Mol % KF	IV 20,0 Mol % KF	V KVO ₃
1	—	29,0 s. st.	29,3 s. st.	29,2 s. st.	29,3 s. st.
2	29,5 s.	29,7 st.	—	—	—
3	—	32,1 s. s.	32,2 m.	32,1 s.	32,2 s.
4	34,0 s. st.	34,0 s. st.	34,0 st.	34,0 m.	—
5	—	35,5 s. s.	35,2 s.	35,3 m.	35,3 m.
6	—	37,5 s. s.	37,8 s.	37,8 s.	37,7 s.
7	—	39,6 s. s.	39,6 s. s.	39,7 s. s.	39,6 s. s.
8	—	46,8 s. s.	46,8 s.	46,9 s.	46,7 s.
9	—	—	—	48,1 s.	—
10	48,6 st.	48,6 st.	48,5 st.	—	—
11	—	—	—	49,1 s.	—
12	—	49,9 s. s.	—	—	—
13	—	—	51,9 s. s.	52,0 s.	51,9 s.
14	—	54,6 s. s.	54,5 m.	54,6 m.	54,6 st.
15	57,5 s.	57,8 m.	57,8 s. s.	—	—
16	—	—	58,5 s.	—	—
17	—	—	—	59,2 m.	59,3 m.
18	—	—	59,9 s.	—	—
19	60,4 m.	60,3 m.	—	—	—
20	—	—	62,0 s. s.	—	61,9 s. s.
21	—	—	—	62,3 s. s.	—
22	—	—	64,1 m.	64,3 m.	64,2 m.
23	—	—	—	—	66,6 s.
24	—	—	69,0 s. s.	69,2 s. s.	69,2 s. s.
25	70,7 s.	70,7 s.	70,8 s. s.	—	—
26	—	72,1 s.	72,2 m.	72,3 m.	72,4 st.
27	—	76,7 s. s.	76,6 m.	76,9 m.	76,8 m.
28	78,2 s. s.	78,4 s. s.	78,4 s. s.	—	—
29	80,6 st.	80,7 st.	80,4 m.	—	—
30	—	82,4 s. s.	82,5 m.	82,6 m.	82,7 m.
31	—	—	84,8 s. s.	—	84,8 s.
32	—	84,4 s. s.	—	—	—
33	—	—	—	89,5 s. s.	89,7 s. s.
34	90,1 st.	90,3 st.	90,0 st.	—	—
35	—	—	—	90,3 m.	90,6 m.
36	—	91,6 s. s.	—	—	—
37	—	93,3 s. s.	93,3 s. s.	—	93,3 s. s.
38	—	95,0 s. s.	95,0 s. s.	—	95,2 s. s.
39	97,1 s.	97,4 s.	97,1 s. s.	—	—
40	—	—	99,0 s. s.	—	99,3 s.
41	—	—	—	99,7 s. s.	—
42	—	102,0 s. s.	102,0 s. s.	102,0 s. s.	102,0 s.
43	—	—	—	—	108,5 s. s.
44	—	—	—	108,9 s. s.	—
45	109,3 s.	109,4 s.	109,6 s.	—	—
46	—	110,8 s. s.	110,6 s.	110,9 s.	110,8 s.
47	—	—	—	114,9 s. s.	114,8 s. s.
48	—	—	115,3 s. s.	—	—
49	—	—	—	—	119,0 s. s.
50	117,1 m.	117,2 m.	117,0 m.	—	—
51	119,8 st.	120,0 st.	119,9 st.	—	—
52	—	—	—	—	121,4 s. s.
53	—	124,8 s.	124,9 m.	124,9 m.	125,0 st.
54	—	127,2 s. s.	127,2 s.	127,2 s.	127,3 s.
55	—	130,0 s. s.	—	—	130,3 m.
56	131,5 st.	131,6 st.	131,5 st.	—	—

Tabelle 2. System RbF/RbVO_3 ; Beugungswinkel 2θ .
Cu-Strahlung (Ni-Filter).

	I RbF	II $\text{Rb}_3\text{VO}_3\text{F}_2$	III RbVO_3		I RbF	II $\text{Rb}_3\text{VO}_3\text{F}_2$	III RbVO_3
1	28,1 st.	28,3 s. st.	—	36	—	77,9 s.	—
2	—	—	28,6 s. st.	37	—	—	78,4 s. s.
3	—	30,4 s.	—	38	—	80,4 m.	—
4	—	—	32,1 st.	39	—	—	80,9 s.
5	32,8 s. st.	—	—	40	—	—	82,1 s. s.
6	—	33,5 s.	—	41	—	82,7 m.	—
7	—	—	34,2 s. s.	42	85,4 st.	85,2 s.	—
8	—	35,2 m.	—	43	—	—	87,2 st.
9	—	—	36,2 m.	44	—	87,8 s. s.	—
10	—	38,0 s.	—	45	—	—	89,2 s.
11	—	—	39,2 m.	46	91,9 st.	91,8 s. s.	—
12	—	—	41,9 s. s.	47	—	—	93,0 s. s.
13	—	44,0 s. s.	43,9 s. s.	48	—	—	94,8 s. s.
14	—	—	45,5 m.	49	—	—	96,2 s. s.
15	—	46,2 st.	—	50	—	96,8 s.	—
16	46,7 s. st.	—	—	51	—	99,4 s. s.	—
17	—	—	48,0 m.	52	—	101,4 s.	—
18	—	50,2 s.	50,3 s. s.	53	102,6 s.	—	—
19	—	—	51,7 s.	54	—	103,5 s. s.	103,5 s. s.
20	—	52,3 s.	—	55	—	105,8 s. s.	106,0 s. s.
21	—	—	54,1 m.	56	—	—	107,7 s. s.
22	55,2 st.	54,9 m.	—	57	109,0 st.	109,1 m.	—
23	—	—	56,1 m.	58	—	—	110,2 s. s.
24	—	57,3 s. s.	—	59	—	111,1 m.	—
25	57,9 m.	—	58,1 m.	60	111,6 st.	—	—
26	—	61,1 s. s.	61,3 st.	61	—	—	112,2 s. s.
27	—	64,0 m.	—	62	—	113,8 s. s.	—
28	—	—	65,6 s. s.	63	—	—	114,2 s. s.
29	67,3 s.	—	—	64	—	—	116,8 m.
30	—	68,0 s. s.	68,0 s. st.	65	—	—	118,8 m.
31	—	—	70,0 s. s.	66	120,8 st.	121,0 m.	121,0 m.
32	—	70,9 s. s.	—	67	—	126,5 m.	—
33	—	73,3 s. s.	—	68	128,4 s.	—	128,6 st.
34	74,5 m.	—	74,6 s. s.	69	—	129,9 m.	—
35	76,8 st.	—	—	70	131,1 st.	—	—

die beiderseits vom Maximum liegenden eutektischen Temperaturen ab. Das Ansteigen der Haltezeiten, die der Umwandlung der Verbindung entsprechen, mit zunehmendem Gehalt der Schmelze an CsVO_3 ist anormal; der Grund dieser Störung konnte noch nicht ermittelt werden.

Im Teilsystem $\text{CsVO}_3/\text{CsVO}_3 \cdot 2\text{CsF}$ ist der eutektische Haltepunkt nur bei Mischungen bis zu 52 Molprozenten CsF zu erkennen; bei höheren CsF -Gehalten verschwimmt er mit dem Umwandlungspunkt der Verbindung $\text{CsVO}_3 \cdot 2\text{CsF}$. Die Möglichkeit der begrenzten Mischbarkeit in festem Zustande war nicht ganz auszuschließen, sodaß die als absinkende Umwandlungstemperaturen gedeuteten thermischen Effekte in Wirklichkeit als zur Soliduskurve gehörend anzusehen wären. Um diese Frage zu klären, wurden Schmelzkuchen, deren Zusammensetzung in dem möglichen Mischkristallbereich (52—60 Mol% CsF) lag, optisch untersucht. Zunächst wurde festgestellt, daß CsVO_3 rhombisch kristalli-

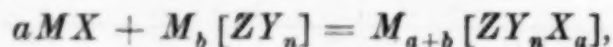
Tabelle III. System CaF/CaVO_3 ; Beugungswinkel 2θ . (Cu-Strahlung, Ni-Filter.)

	I CaF	II $\text{Ca}_2\text{VO}_4\text{F}_2$	III $\frac{\text{Ca}_2\text{VO}_4\text{F}_2 + \text{CaVO}_3}{58 \text{ Mol } \%}$ CaF		IV CaVO_3		I CaF	II $\text{Ca}_2\text{VO}_4\text{F}_2$	III $\frac{\text{Ca}_2\text{VO}_4\text{F}_2 + \text{CaVO}_3}{58 \text{ Mol } \%}$ CaF		IV CaVO_3
1	27,0 st.	—	—	—	—	33	71,9 st.	—	—	—	—
2	—	27,3 s. st.	27,4 s. st.	27,6 s. st.	—	34	—	72,8 s.	72,5 st.	—	72,5 st.
3	—	29,7 s.	29,8 s.	29,6 s. s.	—	35	—	74,5 s. s.	74,2 s. s.	—	—
4	31,2 s. st.	—	—	—	—	36	—	76,2 m.	76,1 st.	—	76,5 s. s.
5	—	—	—	31,8 s. s.	—	37	—	78,7 s.	78,5 s.	—	78,8 s. s.
6	—	—	—	—	—	38	79,6 st.	—	—	—	—
7	—	32,2 s.	32,3 s.	—	—	39	—	—	—	—	80,7 s. s.
8	—	34,2 m.	34,1 st.	34,1 st.	—	40	—	82,0 s. s.	81,7 s. s.	—	—
9	—	36,2 s.	36,3 s.	—	—	41	—	83,5 s. s.	83,2 s. s.	—	—
10	—	—	38,0 s. s.	38,0 m.	—	42	—	—	84,5 s.	—	84,3 st.
11	—	—	—	43,0 s.	—	43	85,2 st.	—	—	—	—
12	—	—	—	44,0 m.	—	44	—	—	—	—	—
13	—	—	44,0 m.	—	—	45	—	—	—	—	—
14	44,2 s. st.	—	—	—	—	46	—	87,6 s.	87,3 s.	—	—
15	—	—	44,7 st.	—	—	47	—	90,2 s. s.	89,8 s. s.	—	90,5 s. s.
16	—	44,5 st.	47,0 s.	—	—	48	94,7 s.	—	91,6 s.	—	—
17	—	47,9 m.	48,1 m.	47,8 m.	—	49	—	97,4 s.	97,2 s.	—	97,1 s.
18	—	—	50,2 m.	—	—	50	—	99,9 s. s.	99,6 s. s.	—	—
19	52,0 st.	50,9 s.	51,2 s.	51,1 s. s.	—	51	100,2 st.	—	—	—	100,2 s. s.
20	—	—	—	52,6 m.	—	52	102,2 st.	102,5 st.	102,1 st.	—	—
21	—	53,1 s. s.	—	—	—	53	—	—	—	—	—
22	—	—	53,9 s. s.	53,8 m.	—	54	—	—	—	—	102,9 s. s.
23	54,2 m.	—	—	—	—	55	—	105,3 st.	105,0 st.	—	106,8 s. s.
24	—	55,6 s. s.	55,4 s. s.	—	—	56	—	107,3 s. s.	107,2 s. s.	—	107,0 s. s.
25	—	—	—	56,2 m.	—	57	—	—	109,0 s. s.	—	109,2 m.
26	—	58,7 s. s.	—	58,4 m.	—	58	109,9 st.	—	—	—	—
27	—	61,0 st.	60,9 st.	—	—	59	—	—	—	—	111,7 m.
28	63,3 s.	63,5 s. s.	63,2 s. s.	63,4 m.	—	60	—	113,2 m.	113,3 m.	—	113,6 m.
29	—	—	65,6 s. s.	65,6 m.	—	61	116,0 s.	—	—	—	—
30	—	68,2 s. s.	68,0 s. s.	—	—	62	—	117,1 m.	116,8 st.	—	116,8 st.
31	69,8 m.	—	—	—	—	63	118,2 st.	—	—	—	—
32	—	70,4 s. s.	70,2 s.	70,2 s. s.	—	64	—	—	120,3 s.	—	120,0 m.

siert, die Verbindung $\text{CsVO}_3 \cdot 2\text{CsF}$ dagegen dem monoklinen Kristallsystem angehört. In den fraglichen Gemischen konnte durch Bestimmung des Brechungsindex die Anwesenheit sehr feiner Kriställchen von CsVO_3 neben Kristallen der Verbindung nachgewiesen werden. Da bei vorliegender Mischkristallbildung kein CsVO_3 in den Schmelzkuchen auftreten durfte, ist hiermit bewiesen, daß in dem untersuchten System eine begrenzte Mischbarkeit in festem Zustande, wenigstens in nennenswertem Ausmaße, nicht vorhanden ist. Zu dem gleichen Ergebnis führte die röntgenographische Untersuchung. Das Debyeogramm eines Schmelzkuchens mit 58 Mol % CsF , dessen Zusammensetzung also in dem fraglichen Konzentrationsbereich lag, ließ, wie aus Tab. 3 (Spalte III) hervorgeht, die meisten CsVO_3 -Linien erkennen, die nur zum Teil mit den Linien der Verbindung koinzidieren.

3. Diskussion der Versuchsergebnisse.

Die untersuchten Reaktionen zwischen Alkalifluoriden und Alkalimetavanadaten bilden einen Spezialfall des eingangs wiedergegebenen allgemeinen Reaktionsschemas (Gleichung 1) und sind durch folgende Gleichung zu beschreiben



worin $a = 2$ und $b = 1$ zu setzen ist. Wir nehmen an, daß die nachgewiesenen Verbindungen von der stöchiometrischen Zusammensetzung $\text{MVO}_3 \cdot 2\text{MF}$ Komplexsalze sind, bei denen die Fluorionen dem Vanadinion als Zentralion koordiniert sind. Unsere Experimentalbefunde zeigen, daß die einleitend entwickelten Gedankengänge grundsätzlich zu Recht bestehen. Die Unfähigkeit des Lithium- und Natriumfluorids, sich mit entsprechenden Metavanadaten zu verbinden, besagt nicht, daß die Metavanadate überhaupt nicht befähigt sind, Fluorokomplexe zu bilden.

Wenn Natriumfluorid im Gegensatz zu Kaliumfluorid mit dem entsprechenden Alkalimetavanadat keine Verbindung zu bilden vermag, so bedeutet dies, daß die Energiebilanz

$$\Delta B' = \Delta U'_K + \Delta K - U_1 \quad (21)$$

für den Vorgang $\text{NaF} + \text{NaVO}_3 = \text{Na}[\text{VO}_3\text{F}] + \Delta B'$ einen negativen Wert für die Bildungsenergie $\Delta B'$ ergibt, was natürlich in noch erhöhtem Masse für die Anlagerung von 2NaF gilt.

In die Gleichung (21) ist für U_1 die Gitterenergie des Natriumfluorids, für ΔK die Bildungsenergie des Komplexions $[\text{VO}_3\text{F}]^{2-}$ (entsprechend dem Vorgang $\text{VO}_3^- + \text{F}^- = [\text{VO}_3\text{F}]^{2-}$) und für $\Delta U'_K$ die Änderung der Gitterenergie beim Übergang des Natriummetavanadats in das Fluorovanadat einzusetzen.

Nehmen wir zunächst an, daß im NaVO_3 -Kristall Na^+ - und monomere VO_3^- -Ionen als Gitterbausteine vorhanden sind, so läßt sich durch eine Überschlagsrechnung zeigen, daß die Änderung $\Delta U'_K$ der

Gitterenergie beim Übergang des NaVO_3 in $\text{Na}_2[\text{VO}_3\text{F}]$ etwa so groß wie die Gitterenergie des NaF , wahrscheinlich sogar noch etwas größer ist⁹⁾. Da sich eine Verbindung $\text{Na}_2[\text{VO}_3\text{F}]$ nicht bildet, ist die Komplexbildungsenergie ΔK für die Anlagerung eines Fluorions an ein Metavanadation negativ oder höchstens ganz schwach positiv. Die Anlagerung von zwei Fluorionen an ein Metavanadation erfordert somit sicher einen hohen Arbeitsbetrag.

Die Größe der bei der Anlagerungsreaktion $[\text{VO}_3]^- + 2\text{F}^- = [\text{VO}_3\text{F}_2]^{2-}$ frei werdende Energie läßt sich ungefähr abschätzen. Macht man zunächst die, wie wir sehen werden unrichtige Annahme, daß in dem Gitter des Komplexsalzes in sich geschlossene Komplexe $[\text{VO}_3\text{F}_2]^{2-}$ als Gitterbausteine vorhanden sind, welche die symmetrische Konfiguration einer trigonalen Doppelpyramide mit den beiden Fluorionen in den Spitzen besitzen, so läßt sich die Arbeit A , die bei der Anlagerung an ein plan gebautes VO_3 -Ion gewonnen wird, nach folgender Formel berechnen:

$$A = e^2/r \cdot [2z - (12/\sqrt{2} + \frac{1}{2})]. \quad (22)$$

Z = Ladung des V^{5+} -Ions; r = Mittelpunktsabstand $\text{V} - \text{O}(\text{F})$. Der Radius des O^{2-} -Ions ist gleich dem des F^- -Ions gesetzt, was in erster Annäherung durchaus statthaft ist, da sich die beiden Radien um weniger als 1% voneinander unterscheiden. Der in runde Klammern gesetzte Subtrahend der Gleichung (22) ist mit der Abschirmungskonstanten im Sinne von A. Magnus¹⁰⁾ identisch.

Da die Ladung des zentralen Vanadinions gleich 5 ist, ergibt sich

$$A = e^2/r \cdot [10 - 8,98] = 1,02 e^2/r \text{ Erg.} \quad (23)$$

Bei der Anlagerung der beiden Fluorionen wird also eine beträchtliche Arbeit gewonnen, die 198 kcal pro Mol gleichkommt (berechnet für $r = 1,7 \text{ \AA}$ als oberer Grenzwert). Dieser Arbeitsbetrag stellt einen unteren Grenzwert dar, der in Wirklichkeit höher ist, da noch die Polarisationsarbeit hinzugerechnet werden muß. Oben haben wir dargelegt, daß bei der Vereinigung der Fluorionen mit dem Meta-

⁹⁾ Nimmt man an, daß NaVO_3 analog dem NaNO_3 ein dem NaCl und $\text{Na}_2[\text{VO}_3\text{F}]$ ein dem TiO_2 ähnliches Kristallgitter besitzen, so berechnen sich unter Vernachlässigung der Bornschen Abstossungskoeffizienten die Gitterenergien näherungsweise nach den Formeln $U_1 = e^2 N \alpha_1 / r$ und $U_2 = 2e^2 N \alpha_2 / r$. Setzt man für α_1 und α_2 die für NaCl - bzw. TiO_2 -Strukturen geltenden Madelungschen Zahlen ein und nimmt man für r einen oberen Grenzwert von $4,0 \text{ \AA}$ (errechnet aus den Goldschmidtschen Ionenradien) an, so erhält man für die Differenz der Gitterenergien $U_2 - U_1 = e^2 N (2 \cdot 2,41 - 1,75) / 4,0 = 0,77 \cdot e^2 N \text{ Erg.}$ Für NaF berechnet sich, ebenfalls unter Vernachlässigung des Abstossungskoeffizienten, eine Gitterenergie von $0,76 \cdot e^2 N \text{ Erg.}$ Wenn diese Berechnungsweise auch nur sehr angenähert ist, so zeigt sie doch, daß die Differenz $U_2 - U_1$ einen der Gitterenergie des NaF nahekommenden Wert besitzt.

¹⁰⁾ A. MAGNUS, Z. anorg. allg. Chem. 124 (1922), 289.

vanadation allenfalls eine schwach positive, wahrscheinlich aber negative Bildungsenergie resultiert. Auf keinen Fall dürfte sie einen so stark positiven Wert haben, wie er sich nach Gleichung (23) berechnet. Die Unstimmigkeit ist darauf zurückzuführen, daß die Voraussetzung, daß im Gitter der Metavanadate in sich geschlossene VO_3^- -Ionen von zentralsymmetrischer Konfiguration vorhanden sind, falsch ist. Es ist vielmehr anzunehmen, daß im Kristallgitter polymere Metavanadationen mit tetraedrischer Gruppierung der Sauerstoffionen vorliegen. Es läßt sich zeigen, daß die Anlagerung von 4 Fluorionen an ein dimeres Metavanadation bereits einen Arbeitsaufwand erfordert, was in erhöhtem Masse für die Anlagerung von Fluorionen an höherpolymere VO_3^- -Ionen gilt. Damit gibt unser Experimentalbefund, daß sich die Fluoride des Lithiums und Natriums im Gegensatz zu denen des Kaliums, Rubidiums und Cäsiums mit entsprechenden Metavanadaten nicht verbinden, indirekt einen Hinweis auf die Struktur der Metavanadate.

Die bei der Anlagerung von Fluorionen an die plan gebauten Ionen VO_3^- , $\text{V}_2\text{O}_6^{2-}$ und $\text{V}_3\text{O}_9^{3-}$ gewinnbaren Arbeiten (auf elektrostatischer Grundlage berechnet) sind aus der folgenden Zusammenstellung zu ersehen:

Anlagerungsvorgang	A bezogen auf 2F^-
$\text{VO}_3^- + 2\text{F}^- = \text{VO}_3\text{F}_2^{3-}$	$+ 1,02 \cdot e^2/r \text{ Erg}$
$\text{V}_2\text{O}_6^{2-} + 4\text{F}^- = \text{V}_2\text{O}_6\text{F}_4^{6-}$	$- 0,47 \cdot e^2/r \text{ Erg}$
$\text{V}_3\text{O}_9^{3-} + 6\text{F}^- = \text{V}_3\text{O}_9\text{F}_6^{9-}$	$- 1,67 \cdot e^2/r \text{ Erg}$

Man sieht, daß die auf die Addition von 2 Fluorionen bezogene Arbeit, die geleistet werden muß, mit dem Polymerisationsgrad ansteigt. Die Arbeitsbeträge stellen wiederum untere Grenzwerte dar. Bei Berücksichtigung der Polarisationsarbeiten werden sie sich erhöhen, jedoch wird sich der Gang derselben dem Sinne nach nicht ändern, sodaß die gezogenen Schlußfolgerungen in vollem Umfange bestehen bleiben. Zudem dürften die Polarisationsarbeiten nicht groß sein, da die Fluorokomplexe der Metavanadate wenig stabil sind, was der vollständige Zerfall in wäßriger Lösung beweist (vgl. S. 337). Auf keinen Fall dürfte es sich um eigentliche Durchdringungskomplexe handeln, auf die unsere Überlegungen grundsätzlich nicht anwendbar sind.

Zu berücksichtigen ist noch, daß die Sauerstoffionen der polymeren Metavanadationen nicht in Ebenen um die zentralen Vanadiumionen, sondern tetraedrisch angeordnet sind, ausgenommen natürlich die drei O^{2-} -Ionen der einen endständigen VO_3 -Gruppe. Die Folge ist eine während des Anlagerungsvorganges notwendig eintretende Umgruppierung der O^{2-} -Ionen, wodurch Energie ver-

braucht wird. Diese ist von den vorstehend für die Anlagerung der Fluorionen berechneten Energiebeträge in Abzug zu bringen. Da sich ferner bei tetraedrischer Konfiguration die Wirkungssphären der O^{2-} -Ionen nicht berühren, während dies bei der planen Anordnung der Fall ist, ohne daß ein allseitiger Kontakt mit dem Vanadinion besteht, muß bei der Umgruppierung der Sauerstoffionen noch eine bestimmte Aufweitungsarbeit geleistet werden, die ebenfalls von den berechneten Komplexbildungsenergien abgezogen werden muß.

Eingangs haben wir gezeigt, daß ein infolge seines endothermen Charakters nicht von selbst verlaufender Anlagerungsvorgang $M'X + M'_a [ZY_n X_a] = M'_{a+1} [ZY_n X_{a+1}]$ dadurch in einen exothermen verwandelt und somit verwirklicht werden kann, wenn durch Erhöhung des Kationenradius (Ersatz des Kations M' durch das größere M'') die Gitterenergie U'_1 der Komponente $M'X$ um einen Betrag ΔU_1 erniedrigt wird, der um einen bestimmten Wert größer ist als die für die Anlagerung von $M'X$ erforderliche Energie $\Delta B'$. Dies wurde durch die Ungleichung (5) zum Ausdruck gebracht. Wenden wir dieselbe auf den Vorgang $2NaF + NaVO_3 = Na_3VO_3F_2 + \Delta B'$ an und berücksichtigen, daß $\Delta B'$ negativ ist, während nach Ersatz des Na^+ -Ions durch das größere K^+ -Ion die analoge Reaktion exotherm, $\Delta B'$ also positiv wird, so ist die Ungleichung folgendermassen zu schreiben:

$$|2\Delta U_1| > |\Delta B'| + |\delta \Delta U_K|. \quad (24)$$

Für $\delta \Delta U_K$ ist die Differenz $\Delta U'_K - \Delta U''_K$ der den Vorgängen $NaVO_3 \rightarrow Na_3VO_3F_2$ bzw. $KVO_3 \rightarrow K_3VO_3F_2$ entsprechenden Änderungen der Gitterenergien einzusetzen. Da $2\Delta U_1 = 50$ kcal ist, folgt aus der Ungleichung (24), daß der Arbeitsaufwand $\Delta B'$ zur Verwirklichung der Anlagerungsreaktion $2NaF + NaVO_3 = Na_3[VO_3F_2]$ kleiner ist als die Differenz $(50 - \delta \Delta U_K)$ kcal. Leider läßt sich die Größe $\delta \Delta U_K$ nicht abschätzen, da wir nicht in der Lage sind, die Gitterenergie der Metavanadate auch nur näherungsweise zu berechnen. Daher kann man nur allgemein sagen, daß der Arbeitsaufwand $\Delta B'$ sicher kleiner als 50 kcal ist.

Wie den im vorhergehenden Abschnitt auf S. 331/32 gemachten Darlegungen zu entnehmen ist, wird durch Erhöhung des Kationenradius die bei der Anlagerung frei werdende Energie nicht fortlaufend größer, sondern nimmt nach Überschreiten eines Maximums wieder ab, sodaß schließlich die Anlagerung nicht mehr von selbst stattfindet. Beim Übergang vom Natrium- zum Cäsiumfluorid wird aber offenbar das Maximum noch nicht überschritten, denn es sind keine Anzeichen dafür vorhanden, daß etwa die Cäsiumverbindung $Cs_3[VO_3F_2]$ weniger stabil als die entsprechende Rubidiumverbindung ist.

Die Ergebnisse unserer energetischen Betrachtungen können wir folgendermassen zusammenfassen.

1. Die Anlagerung von Fluorionen an die Metavanadationen ist wahrscheinlich ein energieverbrauchender Vorgang, was nur mit der Annahme von polymeren $[\text{VO}_3]_x^{2-}$ -Ionen im Kristallgitter der Metavanadate verständlich wird.

2. Die Anlagerung von Fluorionen an die polymeren Metavanadationen unter Komplexsalzbildung entsprechend der Reaktionsgleichung $2x\text{MF} + \text{M}_x[\text{VO}_3]_x = \text{M}_{3x}[\text{VO}_3\text{F}_2]_x$ kann nur erfolgen, wenn die Gitterenergie des zur Anlagerung bestimmten Alkalifluorids MF niedrig genug ist, um die Energiebilanz der Reaktion positiv werden zu lassen. So ist es verständlich, daß die Fluoride des Lithiums und Natriums keine, die der übrigen Alkalimetalle jedoch mit entsprechenden Metavanadaten Verbindungen geben. Durch die Vergrößerung des Kationenradius beim Übergang vom Natrium zum Kaliumfluorid wird die Gitterenergie des Alkalifluorids so herabgesetzt, daß die zur Anlagerung der Fluorionen an die Metavanadationen aufzuwendende Arbeit in der Energiebilanz der Anlagerungsreaktion überkompensiert wird.

3. Um die Anlagerungsreaktion $2\text{NaF} + \text{NaVO}_3 = \text{Na}_3[\text{VO}_3\text{F}_2]$ zu verwirklichen, bedarf es eines Energieaufwandes, der sicher kleiner als 50 kcal pro Mol ist.

4. Struktur der Verbindungen.

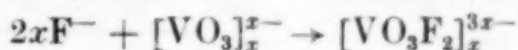
Die drei nachgewiesenen Verbindungen besitzen alle die analoge Zusammensetzung $\text{MVO}_3 \cdot 2\text{MF}$ und gehören ohne Ausnahme dem monoklinen Kristallsystem an, während die entsprechenden Metavanadate rhombisch kristallisieren. Es ist wahrscheinlich, daß die beiden Fluorionen dem Vanadium als Zentralion koordiniert sind. Man muß dann die Verbindungen der Klasse der Anlagerungskomplexe zuordnen und ihnen die Komplexformel $\text{M}_3[\text{VO}_3\text{F}_2]$ geben. Das Vanadium hätte hier die Koordinationszahl 5. Auch in anderen Fluorokomplexen des 5wertigen Vanadiums tritt dieses fünfzählig auf z. B. in den Salzen der Formel $\text{M}_2[\text{VO}_2\text{F}_3]$. Da jedoch die wahre Koordinationszahl 5 in Komplexionen bisher nicht nachgewiesen wurde, nehmen wir an, daß dies nur eine scheinbare ist und daß die wahre Koordinationszahl gleich 6 ist. Diese Koordinationszahl kann durch die Bildung polymerer Ionen im Kristallgitter erreicht werden, wie dies z. B. für die Aluminiumverbindung $\text{Ti}_2[\text{AlF}_6]$ von C. Brosset¹¹⁾ nachgewiesen wurde. Auch in den geschmolzenen Metavanadaten werden sich in der Hauptsache polymere Ionen $[\text{VO}_3]_x^{2-}$ befinden in Analogie zu den

¹¹⁾ C. Brosset, Z. anorg. allg. Chem. 235 (1937), 139.

Metaphosphaten. Existieren doch auch wie bei letzteren keine monomeren VO_3 -Ionen in wäßriger Lösung¹²⁾. Leider wissen wir noch nichts über die Struktur der kristallisierten Metavanadate. Im vorhergehenden Abschnitt wurde klargelegt, daß für die Anlagerung von Fluorionen an Metavanadationen aller Wahrscheinlichkeit nach Arbeit aufzuwenden ist und daß dies nur durch die Annahme polymerer Metavanadationen im Kristallgitter erklärt werden kann. Wahrscheinlich wird die Struktur der Metavanadate ähnlich wie die der Metasilikate sein, sodaß man sich im Kristallgitter lange aus Sauerstofftetraedern gebildete Ketten zu denken hat. Da bei der Anlagerung der Fluorionen die Verknüpfung der Vanadiumionen durch einfache Sauerstoffbrücken bestehen bleiben dürfte, ist anzunehmen, daß bei dem kristallisierten Fluoro-oxo-komplexsalz $\text{M}_3[\text{VO}_3\text{F}_2]$ lange Oktaederketten vorhanden sind, wobei sich in den Ecken jeweils 4 Sauerstoff- und 2 Fluorionen befinden.

B) Einfluß des Anionenradius.

Die Anlagerung von Fluorionen an ein polymeres Metavanadation entsprechend der Reaktionsgleichung

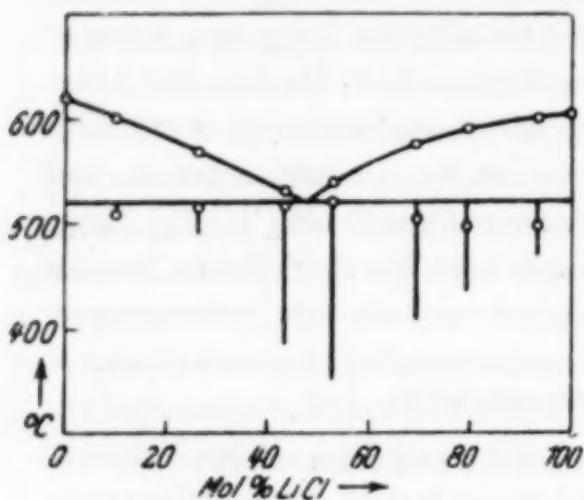
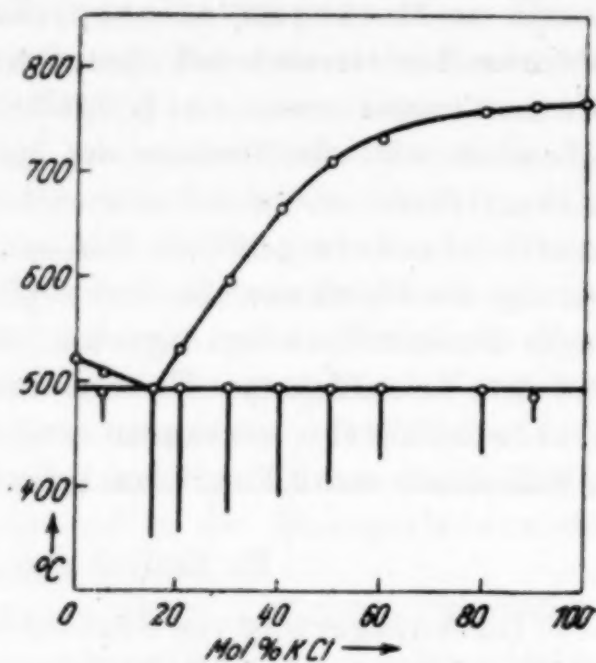
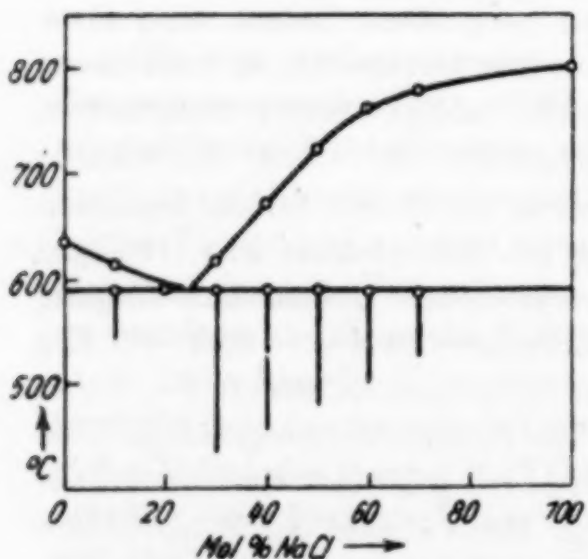
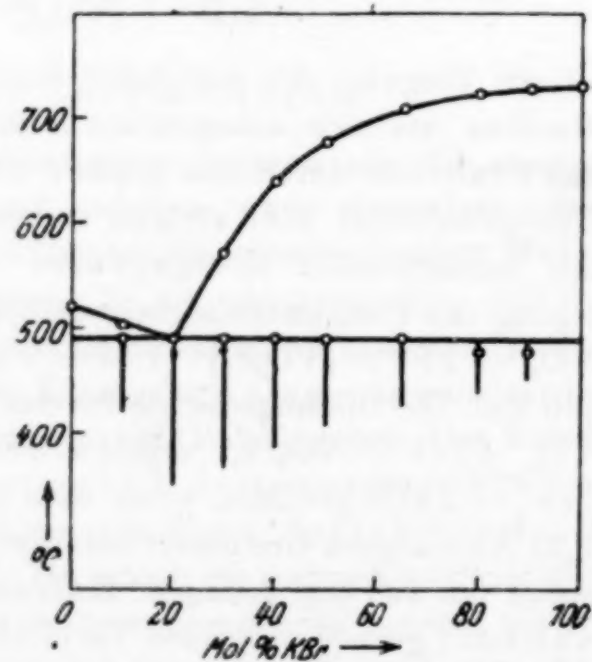


ist ein Vorgang, der nur unter Energieaufwand verläuft. Wird der Radius des sich anlagernden Anions vergrößert, indem man etwa das Fluorion durch das größere Chlorion vertauscht, so muß dieser Energieaufwand noch steigen, wenn nicht infolge starker Polarisierung ein beträchtlicher Energiegewinn vorhanden ist. Ohne Berücksichtigung der Polarisationsarbeit berechneten wir S. 345 für die Reaktion $\text{VO}_3^- + 2\text{F}^- = [\text{VO}_3\text{F}_2]^{3-}$ $1,02 \cdot e^2/r$ Erg pro Komplexion bzw. 198 kcal pro Mol. Die Bildungsenergie für das Ion $[\text{VO}_3\text{Cl}_2]^{3-}$ gemäß dem Vorgang $\text{VO}_3^- + 2\text{Cl}^- = \text{VO}_3\text{Cl}_2^{3-}$ ergibt sich entsprechend zu $A = -0,01 \cdot e^2/r$ Erg bzw. -2 kcal pro Mol, wenn man den Mittelpunktsabstand $\text{V}-\text{Cl}$ zu 2,21 Å als oberen Grenzwert annimmt. Die Komplexbildungsenergie wird somit um 200 kcal geringer. Kaliumfluorid gibt mit Kaliummetavanadat gerade noch eine Verbindung. Beim Ersatz der Fluorionen durch Chlorionen müßte demnach die Gitterenergie des Alkalichlorids entsprechend Formel (24) um mehr als 100 kcal niedriger als die des Kaliumfluorids sein, damit noch Verbindungsbildung stattfinden kann. Selbst wenn man von KF zu CsCl übergeht, findet eine Verminderung der Gitterenergie um nur 36 kcal statt, was bei weitem nicht ausreicht. Wenn diese Überschlagsrechnung zunächst auch nur für die

¹²⁾ G. JANDER u. K. F. JAHR, Z. anorg. allg. Chem. 212 (1933), 1.

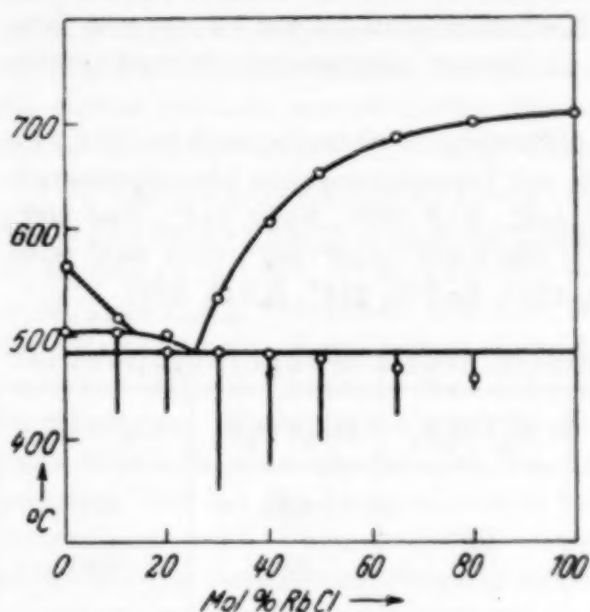
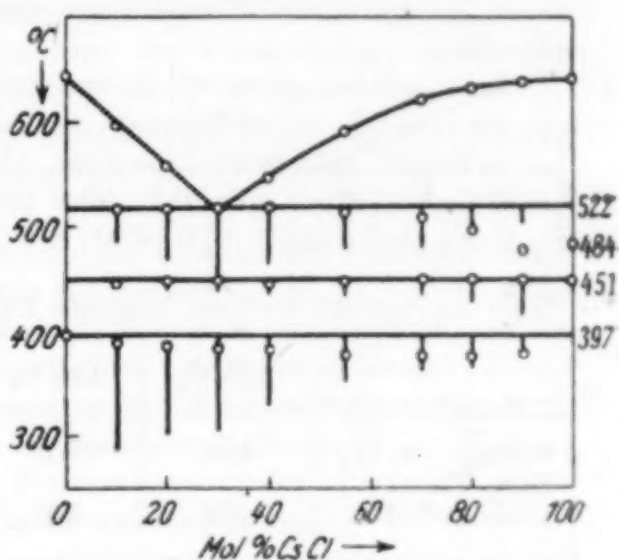
monomeren Komplexionen annähernd gilt, so dürfte sich beim Übergang zu den polymeren Ionen grundsätzlich nichts ändern.

Um die Berechtigung dieser Überlegung nachzuprüfen, untersuchten wir die Systeme $\text{LiVO}_3/\text{LiCl}$, $\text{NaVO}_3/\text{NaCl}$, KVO_3/KCl , KVO_3/KBr , $\text{RbVO}_3/\text{RbCl}$ und $\text{CsVO}_3/\text{CsCl}$. Wie aus den Erstarrungsdiagrammen

Abb. 7. System $\text{LiVO}_3/\text{LiCl}$.Abb. 9. System KVO_3/KCl .Abb. 8. System $\text{NaVO}_3/\text{NaCl}$.Abb. 10. System KVO_3/KBr .

(Abb. 7—11) hervorgeht, handelt es sich ausschließlich um einfache eutektische Systeme; bei keinem sind Anzeichen für die Existenz chemischer Verbindungen vorhanden. Wir müssen daraus schließen, daß die Anlagerung des Chlor- und Bromions an die polymeren Metavanadationen einen so beträchtlichen Arbeitsaufwand erfordert, daß

selbst eine Herabsetzung der Gitterenergie des Alkalihalogenids auf den Wert für das Cäsiumsalz nicht genügt, um die Energiebilanz für die Bildung eines kristallisierten Komplexsalzes aus dem Metavanadat und dem Alkalihalogenid positiv werden zu lassen. Ferner ergibt sich der Schluß, daß die Polarisationsarbeiten, die bei einer Anlagerung von Chlor- oder Bromionen zu gewinnen wären, hier nicht wesentlich ins Gewicht fallen.

Abb. 11. System $\text{RbVO}_3/\text{RbCl}$.Abb. 12. System $\text{CsVO}_3/\text{CsCl}$.

Die Jodide konnten nicht in den Bereich der Untersuchung gezogen werden, da sie beim Schmelzen mit den Metavanadaten unter Abscheidung von elementarem Jod oxydativ zersetzt werden. Analog verhält sich Lithiumbromid; beim Schmelzen mit LiVO_3 wird Brom entbunden, was jedoch beim Kaliumbromid nicht der Fall ist.

Wahrscheinlich hängt die Oxydierbarkeit des Bromions in der Schmelze von der Basizität des Alkalioxyds ab in dem Sinne, daß der Umsatz $2\text{MVO}_3 + 2\text{MBr} \rightarrow \text{M}_2\text{V}_2\text{O}_7 + \text{M}_2\text{O} + \text{Br}_2$ in nennenswertem Ausmaße nur stattfindet, wenn das Oxyd M_2O nicht zu basisch ist; denn bei dieser Oxydation wird ja Base frei gemacht.

Daß nur die Fluoride in der Lage sind, sich mit entsprechenden Metavanadaten zu verbinden, steht in Analogie zu vielen anderen Beobachtungen, welche zeigen, daß die Neigung zur Bildung von Komplex- oder Doppelsalzen zwischen Metallhalogeniden mit steigendem Radius des Halogenions abnimmt, was schon allein auf Grundlage der Elektrostatik erklärt werden kann¹³⁾. Jedoch gibt es auch Fälle, wo gerade das Umgekehrte festzustellen ist wie bei den Halogenosalzen des 2wertigen Quecksilbers, bei denen die Stabilität des Komplexsalzes mit dem Radius des Halogenions ansteigt (vom HgF_2 konnten bisher

¹³⁾ Vgl. z. B. die Gegenüberstellung der verschiedenen Systeme Magnesiumhalogenid/Alkalihalogenid in der Abhandlung von W. KLEMM u. P. WEISS³⁾.

überhaupt noch keine Doppelfluoride erhalten werden). Hier überwiegt offenbar die mit steigendem Ionenradius größer werdende Polarisationsarbeit den in umgekehrter Richtung liegenden Effekt, der durch die geringer werdende elektrostatische Anziehung bedingt wird.

C) Experimentelle Angaben.

Das ungeschützt in die jeweilige Schmelze eintauchende Thermoelement aus Platin—Platinrhodium wurde mittels folgender Substanzen geeicht: Na_2CO_3 (857°), NaCl (801°), KJ (682°), KNO_3 (337°). In Klammern sind die auf Grund von Literaturangaben für die Konstruktion der Eichkurve eingesetzten Schmelzpunkte aufgeführt.

Im folgenden geben wir die von uns gefundenen Schmelzpunkte der reinen Stoffe, die in der Mehrzahl der Fälle mit Literaturangaben übereinstimmen.

LiF 845° ; LiCl 609° ; LiBr 549° ; LiJ 449° ; NaF 989° ; NaBr 743° ; NaJ 660° ; KF 856° ; KCl 772° ; KBr 733° ; RbF 794° ; RbCl 711° ; CsF 705° ; CsCl 641° (Umwandlungspunkt 451°); V_2O_5 678° ; LiVO_3 621° ; NaVO_3 636° ; KVO_3 522° .

Neu bestimmt wurden folgende Schmelz- und Umwandlungspunkte:

	RbVO_3	CsVO_3	$\text{K}_3\text{VO}_3\text{F}_2$	$\text{Rb}_3\text{VO}_3\text{F}_2$	$\text{Cs}_3\text{VO}_3\text{F}_2$
Schmp.	566	645		655	668
Zers.-Pkt.			524		
Umwandl.-Pkt.	504	397		582	550

Schließlich geben wir die eutektischen Temperaturen u. Zusammensetzungen der Systeme mit chemischen Verbindungen

Teilsystem I	Teilsystem II
$\text{KVO}_3/\text{K}_3\text{VO}_3\text{F}_2$ 469° ; 27 Mol % KF $\text{RbVO}_3/\text{Rb}_3\text{VO}_3\text{F}_2$ 482° ; 22,0 Mol % RbF $\text{CsVO}_3/\text{Cs}_3\text{VO}_3\text{F}_2$ 501° ; 24,5 Mol % CsF	$\text{RbF}/\text{Rb}_3\text{VO}_3\text{F}_2$ 652° ; 71,5 Mol % RbF $\text{CsF}/\text{Cs}_3\text{VO}_3\text{F}_2$ 621° ; 83,0 Mol % CsF

sowie die eutektischen Temperaturen und Zusammensetzungen der einfachen eutektischen Systeme.

System	LiF/LiVO_3	NaF/NaVO_3	$\text{LiCl}/\text{LiVO}_3$	$\text{NaCl}/\text{NaVO}_3$
Eutektische Temperatur .	583	599	520	589
Eutektische Zusammensetzung Mol % M_2	23,0	14,0	47,0	24,0
System	KCl/KVO_3	KBr/KVO_3	$\text{RbCl}/\text{RbVO}_3$	$\text{CsCl}/\text{CsVO}_3$
Eutektische Temperatur .	494	491	482	522
Eutektische Zusammensetzung Mol % M_2	15,0	20,0	26,0	30,0

Bei der Anfertigung der Röntgenogramme wurde der ganze Film mittels einer Nickelfolie abgedeckt, um die Fluoreszenzstrahlung des Vanadiums möglichst auszuschalten.

Zusammenfassung.

1. Es wurden die Systeme LiF/LiVO_3 , NaF/NaVO_3 , KF/KVO_3 , RbF/RbVO_3 , CsF/CsVO_3 , LiCl/LiVO_3 , NaCl/NaVO_3 , KCl/KVO_3 , RbCl/RbVO_3 , CsCl/CsVO_3 und KBr/KVO_3 mit Hilfe der thermischen Analyse untersucht. Nur bei den Fluoriden des Kaliums, Rubidiums und Cäsiums tritt je eine chemische Verbindung auf von der stöchiometrischen Zusammensetzung $\text{MVO}_3 \cdot 2 \text{MF}$. Alle übrigen Systeme stellen einfache eutektische Systeme dar. Die Verbindungen werden als echte Komplexsalze $\text{M}_3[\text{VO}_3\text{F}_2]$ aufgefaßt.

2. Eine energetische Betrachtung zeigt, daß die Bildungsenergie von Anlagerungskomplexsalzen entsprechend den Vorgängen $a\text{MX} + \text{ZY}_n \rightarrow \text{M}_a[\text{ZY}_n\text{X}_a]$, $\text{MX} + \text{M}_a[\text{ZY}_n\text{X}_a] \rightarrow \text{M}_{a+1}[\text{ZY}_n\text{X}_{a+1}]$, $a\text{MX} + \text{M}_b[\text{ZY}_n] \rightarrow \text{M}_{a+b}[\text{ZY}_n\text{X}_b]$ wesentlich von dem Radius des Kations M beeinflußt wird. Sie wächst in der Regel mit steigendem Kationenradius an. So ist es zu verstehen, daß die Fluoride des Lithiums und Natriums keine, die Fluoride des Kaliums, Rubidiums und Cäsiums jedoch mit entsprechenden Metavanadaten je eine chemische Verbindung zu bilden vermögen. Es ist zu erwarten, daß die Bildungsenergie bei fortlaufender Erhöhung des Kationenradius nach Überschreitung eines Maximums wieder absinkt, sodaß schließlich der Anlagerungsvorgang nicht mehr stattfinden kann.

3. Die Unfähigkeit des Lithium- und Natriumfluorids, sich mit entsprechenden Metavanadaten im Gegensatz zu den Fluoriden des Kaliums, Rubidiums und Cäsiums zu verbinden, kann nur durch die Annahme polymerer VO_3 -Ionen im Kristallgitter der Metavanadate erklärt werden. Auch in den Komplexsalzen ist das Vorhandensein polymerer Anionen $[\text{VO}_3\text{F}_2]_x^{3x-}$ anzunehmen, die zu Oktaederketten im Kristallgitter angeordnet sind. Durch diese Anordnung erhalten die zentralen Vanadiumionen die Koordinationszahl 6, indem sie oktaedrisch von je 4 Sauerstoff- und je 2 Fluorionen umgeben sind.

4. Es wird der Einfluß des Anionenradius der Komponente MX auf die Bildung von Anlagerungskomplexsalzen diskutiert und gezeigt, daß die Unfähigkeit der Alkalichloride und Bromide, sich an entsprechende Alkali-metavanadate anzulagern, durchaus erwartet werden kann. Während die Vergrößerung des Kationenradius in der Regel der Anlagerung förderlich ist, wird durch Erhöhung des Anionenradius der Komponente MX die Bildungsenergie für das Komplexsalz herabgesetzt, sofern nicht hohe Polarisationsarbeiten auftreten.

Die Arbeit wurde mit Unterstützung der Deutschen Forschungsgemeinschaft durchgeführt, wofür wir auch an dieser Stelle unserem besten Dank zum Ausdruck bringen möchten.

Bonn, Anorg. Abteilung des Chemischen Instituts der Universität.

(Bei der Redaktion eingegangen am 2. November 1943.)

Zur Statistik der Wertigkeiten.

VON A. JANEK.

Mit 2 Abbildungen im Text.

Die große Mannigfaltigkeit der valenzmäßigen Betätigung der Elemente legte den Gedanken nahe zu untersuchen, wievielmals jeder einzelne Wertigkeitswert im periodischen System der Elemente vertreten ist. In Tabelle 1 sind die Elemente, nach Gruppen des periodischen Systems geordnet, mit sämtlichen zur Zeit nachgewiesenen oder vermuteten Wertigkeiten zusammengestellt.

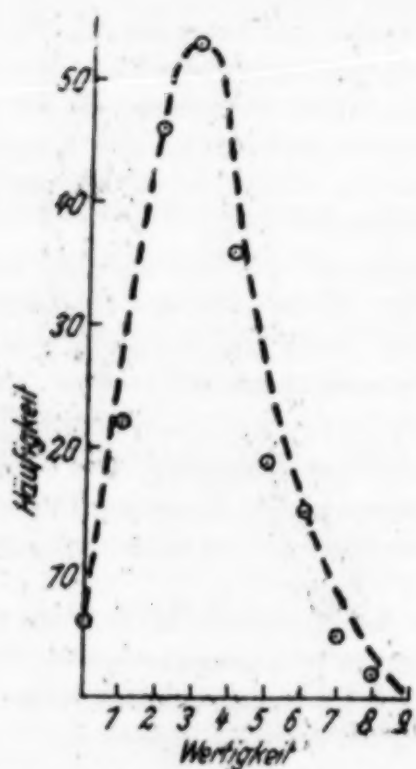


Abb. 1. Verteilung der Wertigkeiten im Gesamtsystem der Elemente.

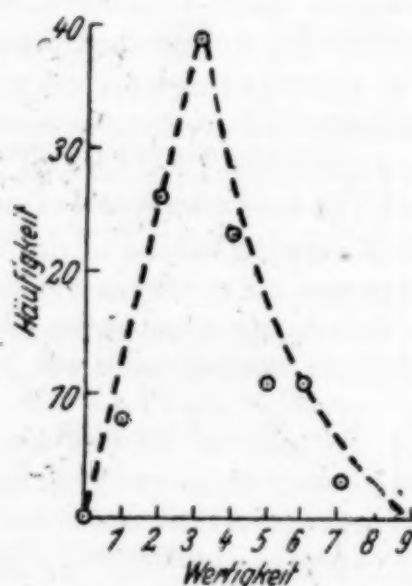


Abb. 2. Verteilung der Wertigkeiten in den Nebengruppen.

In Tabelle 2 und Abb. 1 sind die einzelnen Wertigkeitsstufen der Elemente des Gesamtsystems nach ihrer Häufigkeit geordnet. Es ergibt sich eine glatte Kurve mit einem Maximum bei der Wertigkeit drei. Nur wenig seltener sind die benachbarten Wertigkeiten zwei und vier. Die niedrige Wertigkeit eins und die höheren Wertigkeiten treten demgegenüber zurück.

Tabelle 1.
Wertigkeiten der Elemente.

[illegible]

Ce	Pr	Nd	6l	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Op
4	5		.	3	3	3	4	3	3	3	3	3	
3	4	3	.	2	2		3				2 [†]	2	3
	3		.				3						

Ganz ähnliche Kurven erhält man, wenn man bestimmte Gruppen-gesamtheiten des periodischen Systems für sich allein betrachtet. So zeigt z. B. die Kurve für den Fall der Nebengruppen (Abb. 2 und Tabelle 3) einen ganz ähnlichen Verlauf wie Abb. 1.

Tabelle 2.
Häufigkeit der Wertigkeiten
der Elemente im Gesamt-
system.

Wertigkeit	Anzahl
0	6
1	22
2	46
3	53
4	36
5	19
6	15
7	5
8	2

Tabelle 3.
Häufigkeit der Wertigkeiten
der Elemente in den Neben-
gruppen.

Wertigkeit	Anzahl
0	0
1	8
2	26
3	39
4	23
5	11
6	11
7	3
8	2

Es handelt sich demnach um eine allgemeine Gesetzmäßigkeit. Man kann sogar aus den Abbildungen den Schluß ziehen, daß einzelne Wertigkeiten (insbesondere fünf, dann vier, sieben u. a.) in Wirklichkeit häufiger vorhanden sind, als man es bisher gefunden hat und daß man Verbindungen dieser Wertigkeiten noch finden wird. Soweit die Abweichungen in Abb. 1 mit denen im Falle der Nebengruppen (Abb. 2) übereinstimmen, wären die fehlenden Wertigkeiten vor allem bei den Elementen der Nebengruppen zu erwarten. Wie aus Tabelle 1 zu ersehen ist, befinden sich tatsächlich dort freie Stellen, bei denen man die Auffindung von Verbindungen erwarten kann.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Riga (Lettland), Universität, Chemisches Laboratorium.

(Bei der Redaktion eingegangen am 2. November 1943.)

Herstellung eines stark aktiven, hochkonzentrierten Radiojods $^{128}_{53}\text{J}$ für medizinisch-biologische Zwecke.

OTTO ERBACHER UND MARIA BECK.

Mit 1 Abbildung im Text.

Die Gewinnung des radioaktiven Jods $^{128}_{53}\text{J}$ gelingt bekanntlich dadurch, daß man Äthyljodid mit langsamen Neutronen bestrahlt und dann die entstandenen radioaktiven Jodionen abtrennt, indem man sie entweder mit Wasser ausschüttelt und das in letzterem gelöste Äthyljodid mit Benzol verdrängt¹⁾ oder an Kohle adsorbiert und durch Auskochen der letzteren mit Wasser wieder desorbiert²⁾. Man erhält auf beiden Wegen das radioaktive Jod als Jodionen in wäßriger Lösung. An gleichzeitig abgetrenntem, stabilem Jod enthält die Lösung beispielsweise bei Verwendung von 20 cm³ Äthyljodid und 20 cm³ Wasser weniger als den 2,4 · 10⁶-ten Teil der Ausgangsmenge. Die zur Isolierung des radioaktiven Jods benutzte Zeitdauer beträgt bei jedem der beiden Wege etwa 10 Min., so daß man bei der Halbwertszeit des $^{128}_{53}\text{J}$ von $T = 25$ Min. noch einen hohen Prozentsatz der ursprünglich vorhandenen Aktivität in der wäßrigen Lösung bekommt.

Es gibt nun Verwendungszwecke des Jod $^{128}_{53}\text{J}$, zu denen sehr starke Präparate in kleinstem Wasservolumen gelöst vorliegen müssen. So z. B. ist dies beim Studium der Verteilung im Tierorganismus notwendig, wo dem Versuchstier das Radiojod in 1 cm³ Wasserlösung injiziert wird und ferner mit einer starken Unterteilung der Aktivität und mit einer mehrstündigen Versuchsdauer zu rechnen ist. Dasselbe würde auch für die Verwendung des $^{128}_{53}\text{J}$ zu Therapiezwecken als „Strahlenstoß“ gelten. Ein sehr starkes Präparat bekommt man jedoch nur durch die Bestrahlung einer großen Äthyljodidmenge; für eine solche sind aber die oben besprochenen Isolierungswege unbrauchbar. Denn man benötigt dann zum Ausschütteln der radioaktiven Jodionen aus dem Äthyljodid eine entsprechend große Menge Wasser, bzw. Adsorptionskohle, welche letztere wiederum zur Desorption der Jodionen eine größere Wassermenge erfordert. In jedem Falle würde bei der Halbwertszeit von 25 Min. diese größere Wassermenge viel zu langsam auf das hier notwendige kleine Volumen eingeengt werden können.

¹⁾ O. ERBACHER u. K. PHILIPP, Z. phys. Chemie (A) 176 (1936), 169.

²⁾ O. ERBACHER u. K. PHILIPP, Ber. 69 (1936), 893.

Um auch bei Verwendung einer großen Äthyljodidmenge in verhältnismäßig kurzer Zeit das Radiojod in einem kleinen Volumen Wasser zu erhalten, hat sich folgender Weg gangbar erwiesen: Man adsorbiert die aktiven Jodionen an Adsorptionskohle, destilliert dann ab und löst das Destillat in Ammoniakwasser auf.

Bei der Ausarbeitung dieses Anreicherungsverfahrens haben wir unerwartete Effekte hinsichtlich des Verhaltens der an Kohle adsorbierten Jodionen sowie der Reaktionsfähigkeit des Äthyljodids mit wäßriger Natriumsulfitlösung kennen gelernt. Da diese Effekte für das Verfahren selbst von Wichtigkeit sind, wollen wir sie zunächst beschreiben.

Verhalten der an Kohle adsorbierten radioaktiven Jodionen.

Hat man die radioaktiven Jodionen aus dem bestrahlten Äthyljodid mit Kohle ausgeschüttelt und letztere abgesaugt, so findet beim Stehen der Kohle an der Luft ein kontinuierliches Verflüchtigen des Jods statt. Das Jod dürfte als Alkalijodid an der Kohle adsorbiert worden sein, da das Äthyljodid vorher mit Wasser ausgeschüttelt worden war, welches ja nie ganz alkalifrei zu erhalten ist. Das Verdampfen des Jods wird nun dadurch ermöglicht werden, daß an der Kohle unter der Einwirkung des Luftsauerstoffs eine Oxydation des Jodids zu elementarem Jod stattfindet. Wir haben in einem Falle die Aktivitätsabnahme eines solchen an Kohle adsorbierten und nicht luftdicht abgeschlossenen Jodpräparats mit einer Anfangsaktivität von 1,15 Millionen Teilchen/Min. — bei der Geometrie unserer Meßanordnung zählen wir davon nur den 10. Teil — mit einem 100 μ Al-Zählrohr verfolgt (unter Zwischenschalten von Al-Absorptionsblechen von 2000 μ abwärts und Berücksichtigung der von uns mit derselben Meßanordnung festgestellten Halbwertsdicke von 420 μ Al). Es wurde eine kontinuierliche Verflüchtigung des aktiven Jods festgestellt, die Aktivität betrug nach 3 Stunden nur mehr 19% der Sollstärke. Will man also ein an Kohle adsorbiertes Radiojod messen, so muß das Präparat mit einer dünnen Folie und mittels eines Dichtungsmittels luftdicht verschlossen sein.

Sehr viel stärker tritt der Verdampfungseffekt bei dem an Kohle adsorbierten Radiojod auf, wenn durch die Kohle ein Luftstrom gesaugt wird, wie das am Ende des Absaugens des Äthyljodids der Fall ist. Dieser Effekt ist so stark, daß man bei der Verwendung von 1 bzw. 3 Teilen Kohle zum Ausschütteln des Radiojods bei sonst identischen Versuchsbedingungen mit der dreifachen Kohlemenge schließlich erheblich weniger Radiojod (bis zu $\frac{2}{3}$ und noch weniger) erhält, als mit 1 Teil Kohle. Wie geprüft wurde, beruht dies nicht auf einer Absorption der β -Strahlen in der dickeren Kohleschicht, sondern auf der durch die längere Saugdauer

bewirkten stärkeren Verdampfung. Durch ein gemessenes Kohlefilter wurde nachträglich 15 Min. lang Luft gesaugt, wodurch die Kohle über 40% ihrer Sollaktivität verlor. Ein noch größerer Aktivitätsverlust gegenüber einem kurz abgesaugten Präparat trat ein, wenn wir nach dem Absaugen des bestrahlten Äthyljodids noch längere Zeit weiter abpumpten und dabei die Flüssigkeitssäule über der Kohle durch mehrmaliges Aufgießen von bereits filtriertem Äthyljodid nicht abreißen ließen. Der Sauerstoff für die Oxydation des Jodids entstammte dabei der im Äthyljodid gelösten Luft. Hier wird für die Verdampfung der verminderte Druck in der Saugflasche verantwortlich zu machen sein.

Denn daß hierbei Jod durch das Äthyljodid aus der Kohle herausgelöst wird, ist unwahrscheinlich, da sich aus Äthyljodid darin gelöstes Jod auch in wägbarer Menge durch Ausschütteln mit der gleichen Kohle ganz entfernen läßt.

Trotz alledem hat sich das Absaugen des Äthyljodids als günstigste Methode zur Abtrennung der Kohle erwiesen. Man muß dabei nur darauf achten, daß man durch Wahl einer für die Kohlemenge und das Flüssigkeitsvolumen geeigneten Größe des Schwarzbandfilters (Vgl. unter „Anreicherungsverfahren“) ein möglichst rasches Durchlaufen der gesamten Äthyljodidmenge erzielt. Andernfalls kann es vorkommen, daß eine Verdoppelung der verwendeten Äthyljodidmenge bei sonst gleichen Bedingungen nicht nur keine entsprechende Vermehrung, sondern unter Umständen sogar eine Verminderung an abgetrenntem $^{129}_{53}\text{Jod}$ nach sich zieht.³⁾

Schließlich ist zu vermeiden, daß man nach dem Durchlaufen des Äthyljodids die Kohle nicht unnötig lange trocken saugt. Wird die Trennung der Kohle vom Äthyljodid durch gewöhnliches Abfiltrieren vorgenommen, so verliert man bei dieser längere Zeit dauernden Prozedur infolge Oxydation und Verflüchtigung des radioaktiven Jods einen erheblichen Teil seiner Sollaktivität. Eine Trennung durch Abzentrifugieren der Kohle hat sich wegen mangelnder Sedimentierungsfähigkeit derselben im Äthyljodid als undurchführbar erwiesen.

Das an der Kohle adsorbierte radioaktive Jodid wollten wir dadurch davon abtrennen, daß wir die Kohle auf einem Porzellanschiffchen in einer Quarzröhre mittels eines elektrischen Röhrenofens im Stickstoff-

³⁾ Andererseits bleibt bei einem größeren Filter bei gleichbleibender Kohlemenge ein höherer Prozentsatz davon im Filter stecken, was natürlich auch die Ausbeute an Radiojod herabdrückt; eine entsprechende Vermehrung der Kohlemenge hinwiederum hat auch eine Vermehrung der daran adsorbierten Äthyljodidmenge und damit eine Verschlechterung der Anreicherung des Radiojods zur Folge, vgl. „Stärke der Anreicherung des Radiojods“!

strom erhitzten und das verdampfende Jodid mittels des Stickstoffstroms in wenig 0,5 prozentiges Ammoniak überführten. Bei einer Temperatur von 1150—1200° kann zwar das Radiojod auf diese Weise in etwa $\frac{1}{4}$ Stunde abdestilliert werden, es kondensiert sich aber zu sehr wechselnden Beträgen bereits vor der Waschlösung auf dem kälteren Zuleitungswege. Und da weiterhin nach Einführung der Kohle in die Quarzröhre das Anheizen des Ofens bei der kurzen Halbwertszeit des ^{128}J zu lange Zeit in Anspruch nimmt — beim Einbringen der die Kohle enthaltenden Quarzröhre in den schon heißen Ofen läßt sich meistens ein Verpuffen der Kohle nicht vermeiden — haben wir diese Methode des Abdestillierens wieder verlassen.

Reaktion des Äthyljodids mit Natriumsulfitlösung.

Beim Schütteln von Äthyljodid mit einer wäßrigen Natriumsulfitlösung bildet sich neben Jodid⁴⁾ anscheinend eine Verbindung des Jods, die sich mit einem erheblich kleineren Faktor zwischen Benzol und Wasser verteilt als Äthyljodid selbst. Wenn man nämlich reines Äthyljodid unter sonst gleichen Bedingungen einmal mit Wasser und das andere Mal mit einer 0,4%-igen wäßrigen Natriumsulfitlösung ausschüttelt, dann aus den wäßrigen Lösungen das gelöste Äthyljodid durch mehrmals wiederholtes Ausschütteln mit Benzol wieder entfernt, so gibt ein Benzolauszug der Natriumsulfitlösung mit Silbernitrat noch einen Niederschlag von Silberjodid, während im analogen Benzolauszug der Wasserlösung kein Halogen mehr nachweisbar ist. Daß dieser Effekt durch eine Erniedrigung des Verteilungsfaktors des Äthyljodids zwischen Benzol und Wasser infolge des schwachen Gehalts des letzteren an Natriumsulfit hervorgerufen wird, ist wohl ausgeschlossen.

Wir haben das einmal verwendete Äthyljodid bei unseren Versuchen immer wieder benützt und es vor jedem Versuche in der bekannten Weise durch Ausschütteln mit gefällttem Silber und hernach mit Wasser von elementarem Jod und von Jodionen gereinigt. Im Laufe der Zeit wurden jedoch die Ausbeuten an radioaktivem Jod, das wir mit Kohle ausschütteln konnten, stets geringer bis zum völligen Ausbleiben der Adsorption des Radiojods. Wir vermuten nun als Ursache hierfür ein Reaktionsprodukt, das beim Ausschütteln des Äthyljodids mit Natriumsulfitlösung entsteht, welche letztere Prozedur wir häufig zwecks Ausbeutestimmung vornahmen. Wenn man aber das Äthyljodid vor der oben genannten Reinigung frisch destilliert, dann ist der die Adsorption hemmende Umstand behoben.

⁴⁾ O. ERBACHER u. K. PHILIPP, Z. phys. Chemie (A), 176 (1936), 172.

Im folgenden beschreiben wir das Anreicherungsverfahren, wie wir es schließlich für die eingangs gestellte Aufgabe als am zweckmäßigsten gefunden haben.

Anreicherungsverfahren. Als Beispiel sei der Arbeitsgang mit $\frac{1}{2}$ Liter Äthyljodid beschrieben. Um eine Zersetzung des Äthyljodids durch das Licht möglichst zu vermeiden, werden alle Operationen, bei denen das Äthyljodid dem Licht ungeschützt ausgesetzt sein würde, in der Dunkelkammer bei rotem Licht ausgeführt. $\frac{1}{2}$ Liter (evtl. frisch destilliertes) C_2H_5J (entsprechend 790 g J_2) wird zur Entfernung des elementaren Jods mit einer wäßrigen Suspension von feinverteiltem Silber⁵⁾ geschüttelt, durch ein trockenes Schwarzbandfilter⁶⁾ abfiltriert, hierauf zur völligen Verdrängung der Jodionen noch dreimal mit reinem Wasser ausgeschüttelt, dann durch ein trockenes Schwarzbandfilter⁶⁾ in eine außen schwarz lackierte Flasche filtriert und schließlich wird durch einige Min. langes Einleiten von Stickstoff daraus die Luft verdrängt. Die Flasche wird mit einem durchlochtem Korkstopfen verschlossen, in dem ein kräftiges, am unteren Ende zugeschmolzenes Rohr aus gewöhnlichem Glas (15 mm Durchmesser, 1,0 mm Wandstärke) geschoben ist. Das Rohr taucht soweit in das Äthyljodid ein, daß sich die in das Rohr gegebene Neutronenquelle (Ra—Be) in der Mitte des Flüssigkeitsvolumens befindet. Die Flasche wird in einen Paraffinblock mit entsprechendem Loch gestellt. Nach einer Stunde Bestrahlung werden etwa 100 mg gereinigte und mit Stickstoff beladene Adsorptionskohle⁷⁾ im Stickstoffstrom in die Bestrahlungsflasche übergeführt, die Flasche mit einem Korken verschlossen und etwa 5 Min. lang möglichst kräftig geschüttelt, die Kohle auf einem kleinen (Durchmesser 2,8 cm) trockenen Schwarzbandfilter⁶⁾ abgesaugt und 15 Sek. lang trocken gesaugt. Hierauf wird durch Digerieren der Kohle (samt Filter) in wenig absolutem Alkohol das absorbierte Äthyljodid möglichst abgelöst, die Kohle nochmals auf dem gleichen Filter kurz abgesaugt und dann getrocknet, indem man das Filter zwischen mehreren Filterpapierlagen preßt. Hierauf wird die Kohle in ein halbes Porzellanschiffchen übergeführt, letzteres, wie die Abb. 1 (S. 362) zeigt, in ein Quarzrohr (Länge 20—30 cm, Wandstärke 2 mm) geschoben, zur Vermeidung von etwa auftretenden Luftwirbeln ein Glaskamin angesetzt und dann das Rohrende mit der Flamme eines Leuchtgas-Luft-Gebläses auf 1150° 10 Min. lang erhitzt.

Dabei vermeidet man ein Abschwimmen der Kohle infolge einer zu plötzlichen Entgasung, indem man die Flamme langsam an das Rohrende heranzuführt. Das radioaktive Jod schlägt sich praktisch vollständig an der Quarzwand nieder und wird nach Herausziehen des Schiffchens mittels eines Drahtakens durch zweima-

⁵⁾ Herstellung: 0,2n $AgNO_3$ -Lösung wird mit 0,1n KOH im Überschuß gefällt, dann H_2O_2 unter Umrühren im Überschuß zugegeben, aufgeköcht, nach Absetzen dekantiert und unter Dekantieren öfters mit dest. Wasser gewaschen. Ein Gehalt der Kalilauge von mehreren mg Natriumsilikat (entweder infolge langen Stehens der Lösung vom Glas in Lösung gegangen oder zur frischen Lösung zugegeben) bewirkt die Bildung eines feinen schwarzen Niederschlags von großer Oberfläche. Es handelt sich hier offenbar um eine Schutzwirkung des adsorbierten Silikats, wie sie ähnlich beim Eisenhydroxyd von H. GÖTTE [Z. phys. Chem. (B) 45 (1940), 216] festgestellt worden ist.

⁶⁾ Die quantitativen Filter wurden durch dreimaliges Aufgießen von kochendem dest. Wasser von enthaltenen Halogenionen (HCl und HF) befreit.

⁷⁾ O. ERBACHER und K. PHILIPP, Ber. 69 (1936), 896.

liges kurzes Ausschütteln mit 1 cm³ 0,5 prozentig. Ammoniak in Lösung gebracht. Durch Verwendung von Ammoniak erhält man nämlich auch elementares Jod als Jodionen. Das Ammoniak entfernt man schließlich durch Kochen, und zwar unter gleichzeitigem Einleiten von Wasserstoff bei Gegenwart von Platinpulver⁸⁾, um die

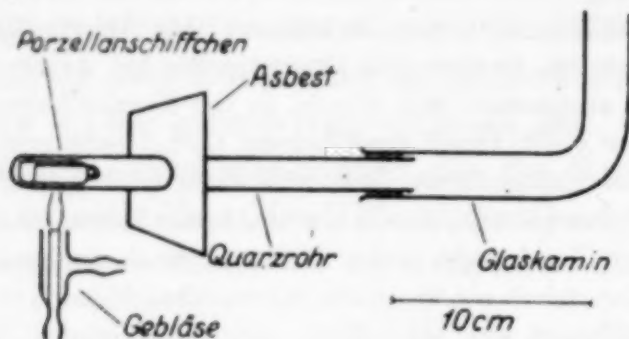


Abb. 1. Erhitzen der jodhaltigen Kohle.

sonst eintretende Oxydation von Jodionen zu elementarem Jod und dessen Verdampfung zu vermeiden. Beim Umgießen dieser Lösung bleiben nur ein paar Prozent des Radiojods am Gläschen haften. Die gesamte Operation beansprucht etwa 35 Min., so daß man noch $\frac{1}{3}$ der Anfangsaktivität in 1 cm³ Wasser in die Injektionspritze bringen kann.

Menge und Ausbeute an Radiojod.

Die Menge an ^{128}J , die man durch Bestrahlung von Äthyljodid mit langsamen Neutronen erhält, hängt natürlich sowohl von der Äthyljodidausgangsmenge als auch von der Bestrahlungsdauer ab. Bei einer konstanten Neutronenquelle erfolgt die Bildung analog der Nachbildung einer kurzlebigen natürlichen radioaktiven Atomart aus ihrer langlebigen Muttersubstanz. Wir erhielten bei einer Ausgangsmenge von $\frac{1}{2}$ Liter Äthyljodid bei 1 Stunde Bestrahlung mit 300 mg Ra (+Be) nach dem oben geschilderten Verfahren in 1 cm³ Wasser gelöst Radiojod entsprechend 660,000 Teilchen/Min. (etwa $\frac{1}{3}$ der Anfangsaktivität, siehe oben!), von denen infolge der Geometrie unserer Zählordnung nur 10% zur Messung gelangen.

Bei der Ausbeutebestimmung kann man auf die ursprünglich bei der Bestrahlung radioaktiv gewordene und aus dem Molekülverband herausgeworfene Jodmenge beziehen, oder man zieht die nach der Bestrahlung vorliegende Menge an radioaktiven Ionen (bzw. Atomen) zum Vergleich heran. Die erste Bestimmung führten wir durch, indem wir im Äthyljodid vor der Bestrahlung 10 mg elementares Jod lösten, nachher mit einer Lösung von 0,2 g Natriumsulfit in 30 cm³ Wasser zu Jodid reduzierten und nach Abtrennen dieser Lösung darin Silberjodid fällten. Wir erhielten 2 200 000 Teilchen pro Min. Anfangsaktivität (Endzeit der Bestrahlung). Bei der zweiten Bestimmung wurden die nach der Bestrahlung des reinen

⁸⁾ O. ERBACHER und K. PHILIPP, Ber. 69 (1936), 897.

Äthyljodids vorhandenen radioaktiven Jodionen (bezw. Atome) mit einer Lösung von 10 mg Natriumjodid in 50 cm³ Wasser ausgeschüttelt und in der abgetrennten Lösung ein Niederschlag von Silberjodid gebildet. Der Niederschlag zeigte 2 250 000 Teilchen pro Min. Anfangsaktivität.

Dieses Ergebnis zeigt übrigens die für den Mechanismus des Neutroneneinfangsprozesses⁹⁾ wichtige Tatsache, daß die aus dem Molekülverband des Äthyljodids einmal herausgeworfenen Jodatome auch ohne „Schutz“ (Verdünnung) durch anwesende Jodmoleküle in keine organische Verbindung mehr eingehen.

Demgegenüber erzielten wir durch das Ausschütteln mit der Kohle um 2 100 000 Teilchen pro Min. Anfangsaktivität, d. s. etwa 95% der Gesamtmenge, und die in dem 1 cm³ Wasser schließlich gewonnene Menge an $^{128}_{53}\text{J}$ von 660 000 Teilchen pro Min. entspricht 30% der Gesamtanfangsaktivität.

Stärke der Anreicherung des Radiojods. Das nach dem angegebenen Beispiel dieses Anreicherungsverfahrens gewonnene Radiojod ist mit inaktivem Jodid entsprechend etwas weniger als 0,01 mg Jod vermischt. Es wird bei der Ausgangsmenge von 790 g Jod somit eine Anreicherung von etwa 10^8 erzielt. Daß sich bei dieser Abtrennung des Radiojods diese nicht mehr unwägbare Jodmenge nicht vermeiden läßt, ist durch die Methode selbst bedingt. Denn durch die dabei notwendige Verwendung von etwa 100 mg Adsorptionskohle wird eine nicht unerhebliche Menge von Äthyljodid an der Kohle adsorbiert; diese Äthyljodidmenge läßt sich — evtl. auch nach teilweiser Umwandlung in elementares Jod — nach einmaligem Waschen mit absolutem Alkohol durch eine Wiederholung dieses Waschens praktisch nicht mehr weiter (als bis zu 0,01 mg Jod entsprechend) davon entfernen. Für diesen Sachverhalt dürfte beweisend sein, daß man zum gleichen Endergebnis gelangt, wenn man das Verfahren mit frisch gereinigtem Äthyljodid ohne Neutronenbestrahlung durchführt. Unterläßt man jedoch das Waschen mit Alkohol ganz, so wird eine größere Menge von inaktivem Jod zusammen mit dem Radiojod abgetrennt. In der gleichen Richtung wirkt es sich aus, wenn man aus dem Äthyljodid vor der Bestrahlung die Luft nicht durch Stickstoff verdrängt, weil dann der Sauerstoff (an der Kohle) Äthyljodid in Jodid umwandelt. Aus demselben Grunde ist es auch zu empfehlen, die Kohle vorher zu entgasen und mit Stickstoff zu beladen. Schließlich sind alle bereits einmal benutzten Gläser vor ihrer nochmaligen Verwendung mit rauchender Salpetersäure zu säubern, um alle anhaftenden Zersetzungsprodukte des Äthyljodids sicher zu entfernen.

⁹⁾ Vergl. beispielsweise die Zusammenstellung von K. STARKE, Phys. Z. 42 (1941), 186.

Zusammenfassung.

Die Verwendung des Radiojods $^{131}_{53}\text{J}$ für medizinisch-biologische Zwecke macht seine rasche Gewinnung als stark aktives, hochkonzentriertes Präparat in etwa 1 cm³ Wasserlösung erforderlich. Diese Gewinnung gelingt nach der Bestrahlung von Äthyljodid mit langsamen Neutronen durch Ausschütteln der radioaktiven Jodionen mit Adsorptionskohle, Abdestillieren des Radiojods, Auflösen des Destillates in Ammoniakwasser und Verkochen des Ammoniaks bei Anwesenheit von Platinpulver und Wasserstoff. Bei dem Verfahren ist u. a. zu berücksichtigen, daß das an Kohle als Alkalijodid adsorbierte Radiojod bei Gegenwart von Luft zu elementarem Jod oxydiert wird und als solches leicht verdampft. Es wurde festgestellt, daß die aus dem Molekülverband des Äthyljodids einmal herausgeworfenen Jodatome auch ohne „Schutz“ (Verdünnung) durch anwesende Jodmoleküle in keine organische Verbindung mehr eingehen.

Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie.

(Bei der Redaktion eingegangen am 10. Nov. 1943.)

Das Atomgewicht des Kupfers.

Analyse des Kupfer(I)-chlorids.

Von O. HÖNIGSCHMID und Th. JOHANNSEN.

Bei Kupfer als einzigem Element war bisher in den Atomgewichtstafeln das aus dem chemisch gemessenen Atomgewicht berechnete Häufigkeitsverhältnis der beiden Isotope ^{63}Cu und ^{65}Cu eingetragen gewesen, da nur eine alte Schätzung des Verhältnisses $^{63}\text{Cu}/^{65}\text{Cu}$ existierte, die ASTON mit seinem ersten Apparat durchgeführt hatte. Vor kurzem hat nun H. EWALD¹⁾ das Verhältnis der beiden Kupferisotope massenspektrographisch neu bestimmt und zu $2,348 \pm 0,020$ gefunden. Die prozentuellen Häufigkeiten sind danach: $^{63}\text{Cu} = 70,13\%$ und $^{65}\text{Cu} = 29,87\%$. Wird für die beiden Kupfer-Isotope der Packungsanteil von ^{63}Cu — d. i. $8,13 \pm 0,10$ — als gültig angenommen, dann erhält man für das mittlere Isotopengewicht $63,546 \pm 0,004$ und für das chemische Atomgewicht $63,53 \pm 0,01$, wobei durch die Erhöhung der Fehlerangabe der Unsicherheit im Packungsanteil Rechnung getragen wird. Der EWALD'sche Wert für das Atomgewicht liegt demnach um 0,04 Einheiten niedriger als der internationale $\text{Cu} = 63,57$.

Einen ähnlichen Befund erhielt RUER²⁾ mit seinen Mitarbeitern bei

¹⁾ H. EWALD, Ztschr. f. Physik, im Druck.

²⁾ R. RUER, Ztschr. anorg. allg. Chem. **169** (1927), 251. — R. RUER u. KUSCHMANN, ebd. **166** (1927), 257 und ebd. **154** (1926), 69. — R. RUER u. K. BODE, ebd. **137** (1924), 101.

einer Bestimmung des Verhältnisses $\text{CuO} : \text{Cu}$, die zu dem Wert $\text{Cu} = 63,544$ führte. Als Ausgangsmaterial diente ihm durch Calcinieren des Nitrats dargestelltes Kupfer(II)-oxyd, das in Sauerstoff auf über 1000° und dann noch mehrere Stunden auf 700° erhitzt werden mußte, um erstens die adsorbierten Gase zu entfernen, zweitens das bei der hohen Temperatur entstandene Cu_2O wieder in CuO zu verwandeln. Das so vorbereitete, stark gesinterte Kupferoxyd wurde in einem Porzellanschiffchen mit elektrolytischem Wasserstoff reduziert und das Metall bis zur Gewichtskonstanz im Wasserstoff auf 750° erhitzt. Der eine von uns³⁾ äußerte seinerzeit als Referent der Deutschen Atomgewichtskommission Bedenken gegen die Arbeitsweise RUERS, da ihm der Beweis nicht erbracht schien, daß das Kupfer(II)-oxyd wirklich frei von okkludierten Gasen und von beigemischtem Kupfer(I)-oxyd war. Wenn er seinen Einwand später auch wieder fallen ließ⁴⁾, nachdem RUER die Fehlermöglichkeiten seiner Methodik mit außerordentlicher Gründlichkeit studiert hatte, so erscheint dennoch die beträchtliche Streuung der Einzelresultate — die Grenzwerte betragen 63,551 und 63,530 — bedenklich.

Andererseits erschien der bisherige internationale Tabellenwert $\text{Cu} = 63,57$ durch eine längere Reihe nach verschiedenen chemischen und elektrochemischen Methoden ausgeführten Untersuchungen, die übereinstimmende Resultate ergaben, gut gestützt. RICHARDS ermittelte die Verhältnisse $\text{Cu} : 2\text{Ag}$ ⁵⁾, $\text{CuBr}_2 : \text{Cu} : 2\text{AgBr}$ ⁶⁾, $\text{CuBr}_2 : \text{Cu} : \text{AgBr} : \text{Ag}$ ⁶⁾, $\text{CuSO}_4 : \text{Cu} : \text{Na}_2\text{CO}_3$ ⁷⁾ und $\text{CuSO}_4 : \text{Cu} : \text{Na}_2\text{SO}_4$ ⁷⁾ und berechnete daraus die Atomgewichte 63,57; 63,576; 63,572; 63,53 und 63,56. RICHARDS, COLLINS und HEIMROD⁸⁾ bestimmten das Verhältnis $\text{Cu} : 2\text{Ag}$, indem sie Kupfer und Silber elektrolytisch durch denselben Strom abschieden und fanden $\text{Cu} = 63,57$. Eine von RICHARDS und HEIMROD⁹⁾ nach der gleichen Methode durchgeführte Untersuchung ergab ebenfalls $\text{Cu} = 63,57$.

Da die Methoden der zuletzt angeführten Arbeiten zum Teil veraltet sind und eigentlich keine zuverlässige chemische Bestimmung des Atomgewichts des Kupfers vorlag, beabsichtigten wir, eine Revision dieser

³⁾ O. HÖNIGSCHMID, VI. Bericht der Deutschen Atomgewichtskomm. Ber. 59 (1926), S. XI.

⁴⁾ O. HÖNIGSCHMID, IX. Bericht der Deutschen Atomgewichtskomm. Ber. 26 (1929), 10.

⁵⁾ T. W. RICHARDS, Proc. Amer. Acad. 22 (1887), 342.

⁶⁾ T. W. RICHARDS, Proc. Amer. Acad. 25 (1890), 195.

⁷⁾ T. W. RICHARDS, Proc. Amer. Acad. 26 (1891), 240.

⁸⁾ T. W. RICHARDS, E. COLLINS u. G. W. HEIMROD, Proc. Amer. Acad. 35 (1899), 123.

⁹⁾ T. W. RICHARDS u. G. W. HEIMROD, Proc. Amer. Acad. 37 (1902), 415.

Konstante vorzunehmen, um einerseits die bestehende Diskrepanz zwischen dem von EWALD neu ermittelten massenspektroskopischen und dem internationalen Tabellenwert aufzuklären, andererseits den RUER'SCHEN Befund zu überprüfen. Wir wählten als Bestimmungsmethode die Messung des Kupfer(I)-chlorids mit Silber, welche bisher noch niemals versucht worden war und die uns zuverlässige Werte liefern sollte, da so oft schon die Analyse reiner Halogenide zum Zweck der Atomgewichtsbestimmung zum Ziel geführt hatte.

Kupfer(II)-chlorid in reinem geschmolzenen Zustand herzustellen erwies sich als unmöglich, da beim Entwässern des krystallwasserhaltigen Salzes stets Chlorwasserstoff mit entweicht und bei der Darstellung aus Kupfer und Chlor auch bei der Destillation im Chlorstrom immer ein Gleichgewicht zwischen Kupfer(I)- und Kupfer(II)-chlorid sich einstellt, wie unsere Vorversuche ergaben.

Darstellung und Analyse des Kupfer(I)-chlorids.

Wir verwendeten käufliches analysenreines Kupfersulfat von Kahlbaum, das wir in einem Falle dreimal, bei einer zweiten Darstellung fünfmal aus Platingefäßen umkrystallisierten und auf Platintrichtern abschleuderten. Die Analysen 1—8 wurden mit Substanz der ersten, 9—12 der zweiten Probe ausgeführt. Jeweils 75 g des so gereinigten Kupfersulfats wurden in einem Platinbecher in 500 cm³ reinsten Wassers gelöst und das Kupfer durch Anlegen einer Spannung von 2 Volt direkt auf der Wandung des Gefäßes abgeschieden. Das metallische Kupfer wurde dann in reinster Salpetersäure gelöst und die Lösung bis zur beginnenden Krystallisation eingengt. Nach dem Erkalten wurde der Krystallbrei von Kupfernitrat wieder auf Platintrichtern abgeschleudert. Schließlich wurde das Nitrat im Platintiegel vorsichtig zu Oxyd verglüht.

Das gewonnene Kupferoxyd zeigte sich bei einer von Herrn Dr. SCHÖNTAG, Vierjahresplaninstitut für Spektralanalyse an der Technischen Hochschule München, vorgenommenen funkenspektroskopischen Untersuchung als völlig frei von jeglichen Beimengungen. Wir möchten Herrn Dr. SCHÖNTAG auch an dieser Stelle für seine Hilfe herzlich danken.

Wir verwendeten zur Ausführung der Synthese die gleiche Quarzapparatur, die wir in unserem Laboratorium stets zur Darstellung sublimierter Halogenide benutzen und die wir zuletzt in unserer Mitteilung über das Atomgewicht des Urans¹⁰⁾ beschrieben haben. Sie erlaubt es, das Kupferoxyd in einem Strom von Elektrolytwasserstoff zu reduzieren, das elementare Kupfer im trockenen Chlorwasserstoffstrom

¹⁰⁾ O. HÖNIGSCHMID u. F. WITTNER, Zs. anorg. allg. Chem. 226 (1936), 289.

zu erhitzen, das gebildete Kupfer(I)-chlorid einmal im Chlorwasserstoff, einmal im Stickstoffstrom zu destillieren, es in einem gewogenen Quarzröhrchen zu sammeln und dieses endlich in einem Strom trockener Luft in sein Wägegglas einzuschließen.

Etwa 6 g Kupferoxyd wurden in einem Quarzschiffchen in den Reaktionsraum gebracht, der Apparat zusammengestellt, mit trockenem Stickstoff gefüllt und zur Austrocknung einige Zeit auf etwa 200° erhitzt. Der Stickstoff wurde nun durch Elektrolytwasserstoff ersetzt und die Temperatur bis etwa 800° gesteigert. Im Anfang kondensierten sich am Ende des Quarzrohres große Mengen von Wasser, die durch Abheizen vertrieben wurden. Wenn die Reduktion beendet erschien, wurde zur Vorsicht noch eine Stunde im Wasserstoffstrom erhitzt, um zuverlässig alle Sauerstoff- und Wasserspuren aus dem Apparat zu entfernen. Die Temperatur wurde nun auf etwa 600° erniedrigt und der Wasserstoff durch Chlorwasserstoff verdrängt. Hier verlief die Bildung und die Sublimation des Kupfer(I)-chlorids mit hinreichender Geschwindigkeit, so daß sie in etwa 7 Stunden vollendet war. Das sublimierte Chlorid sammelte sich in dem entsprechend kalt gehaltenen Teil des Reaktionsapparates. Eine Steigerung der Temperatur über 600° mußte vermieden werden; auch durfte das Kupfer nicht völlig in Chlorid verwandelt werden, da sonst das im Normalfall goldgelb geschmolzene Sublimat plötzlich schwarz wurde. Die Analyse solcher schwarzer Substanzen ergab zu hohe Atomgewichtswerte für Kupfer, wie Analyse 1 und 2 zeigen. Bei Analyse 1 wurde das Kupfer quantitativ in Chlorid überführt, bei 2 eine zu hohe Sublimationstemperatur angewendet.

War das Kupfer bis auf einen kleinen Rest verbraucht, wurde der Chlorwasserstoffstrom abgestellt, der Stickstoff ziemlich lebhaft eingeleitet und das Halogenid durch entsprechende Verschiebung der Heizöfen in das gewogene Quarzröhrchen sublimiert. Eigenartig und bemerkenswert war die Färbung des Kupfer(I)-chlorids während des Erkaltes im Stickstoffstrom: solange es geschmolzen und flüssig war, erschien es durchsichtig goldbraun. Beim Erstarren schlug die Farbe in hellgrün um, die sich bis zum prachtvollen Tiefsmaragdgrün verstärkte. Bei weiterem Erkalten erschien das Chlorid plötzlich tief blau, hellte sich dann mehr und mehr auf, um bei Zimmertemperatur völlig farblos und glasklar durchsichtig zu werden. Es war dann dem geschmolzenen reinen Silberchlorid vergleichbar. Der Stickstoff wurde durch trockene Luft ersetzt und das Quarzröhrchen mit dem Chlorid in sein Wägegglas eingeschlossen.

Die Wägungen erfolgten mittels einer auf $\frac{1}{100}$ mg empfindlichen Waage von Kaiser und Sievers mit Projektionsablesung. Die Gewichte waren nach RICHARDS geeicht, und die Wägungen wurden für

den luftleeren Raum korrigiert. Zur Berechnung der Vakuumkorrektur wurden folgende spezifische Gewichte in Rechnung gesetzt:

Messinggewichte	8,4
Silber	10,49
Silberchlorid	5,6
Kupfer(I)-chlorid	4,136

und folgende Vakuumkorrekturen berechnet:

Silber	—0,027 mg/g
Silberchlorid	+0,067 mg/g
Kupfer(I)-chlorid	+0,138 mg/g

Das zu der Untersuchung verwendete Wasser sowie die sonstigen Reagenzien waren nach den in unserem Laboratorium üblichen und schon öfter beschriebenen Methoden gereinigt worden.

Zur Auflösung des Halogenids wurden 50 cm³ reinste, mittels Platinkühler destillierte Ammoniaklösung verwendet, in der sich das Salz glatt ohne jeden Rückstand löste. Das Quarzröhrchen wurde herausgehoben, gründlich abgespült und in den Kolben zur Oxydation des Cu zu Cu⁺⁺ reiner Sauerstoff unter leichtem Umschwenken der Lösung eingeleitet. Nun wurde auf ca. 1 Liter verdünnt, gekühlt und kalte Salpetersäure (1 : 1 verdünnt) zugegeben, bis eben der Neutralpunkt überschritten war, was man am Farbumschlag von dunkelblau nach hellblau schön sehen konnte. Die Messung des Chlorions erfolgte nach der üblichen Methode der nephelometrischen Titration, wobei stets auch das gefällte Chlorsilber gesammelt und gewogen wurde.

In der folgenden Tabelle werden die Resultate aller ausgeführten Analysen zusammengestellt, wobei die Analysen 1 und 2 bei der Mittelwertbildung nicht berücksichtigt werden, da sie — wie schon oben erwähnt — mit Kupfer(I)-chlorid durchgeführt wurden, das bei der Sublimation schwarz geworden war.

Das Gesamtmittel aller von uns ausgeführten Analysen

$$\text{Cu} = 63,542$$

halten wir für das wahrscheinlichste Atomgewicht des Kupfers, wobei die Unsicherheit nur eine Einheit der letzten Dezimale beträgt.

Unser Wert stimmt innerhalb der Fehlergrenze mit dem eingangs besprochenen Ergebnis der Untersuchung EWALDS überein, der aus dem mittleren Isotopengewicht das chemische Atomgewicht zu $63,53 \pm 0,01$ berechnet. Auch das Ergebnis RUERS $\text{Cu} = 63,544$ steht mit unserem Wert im Einklang.

Atomgewicht des Kupfers.

Nr.	CuCl i. V.	Ag i. V.	CuCl : Ag	At. Gew. von Cu	AgCl i. V.	CuCl : AgCl	At. Gew. von Cu
1	5,38120				7,79017	0,690768	63,555
2	5,52274	6,01789	0,917720	63,546	7,99582	0,690703	63,546
3	5,62293	6,12732	0,917682	63,542	8,14097	0,690695	63,545
4	5,27787	5,75129	0,917685	63,543	7,64158	0,690678	63,543
5	6,08707	6,63310	0,917681	63,542	8,81308	0,690686	63,544
6	4,84195	5,27638	0,917665	63,541	7,01062	0,690659	63,540
7	5,93141	6,46362	0,917661	63,540	8,58810	0,690655	63,539
8	5,74879	6,26460	0,917663	63,541	8,32345	0,690674	63,542
9	5,83204	6,35517	0,917684	63,543	8,44382	0,690687	63,544
10	6,54858	7,13604	0,917677	63,542	9,48162	0,690660	63,540
11	6,21862	6,77653	0,917670	63,541	9,00373	0,690672	63,542
12	6,03859	6,58024	0,917685	63,543	8,74323	0,690659	63,540
		Mittel:	0,917675	63,542	Mittel:	0,690673	63,542

10 Bestimmungen des Verhältnisses CuCl : Ag gaben als Mittelwert das Atomgewicht Cu = 63,542 mit einer mittleren Abweichung vom Mittel von $\pm 0,0008$. Insgesamt verbrauchten 58,14785 g CuCl zur Fällung des Chlorions 63,36429 g Ag, woraus sich das Verhältnis CuCl : Ag = 0,917675 und damit das Atomgewicht Cu = 63,542 berechnet.

Extremes Verhältnis der angewandten Substanzmengen... 1 : 1,4
 Maximale Abweichung der Einzelresultate... 0,5 : 10000
 Mittlerer Fehler der Einzelbestimmungen... 0,16 : 10000
 Mittlerer Fehler des Mittelwertes... 0,05 : 10000

Als Mittel von 10 Bestimmungen des Verhältnisses CuCl : AgCl ergab sich das Atomgewicht Cu = 63,542 mit einer mittleren Abweichung vom Mittel von $\pm 0,0017$. Es gaben insgesamt 58,14785 g CuCl bei der Fällung mit Silberion 84,19020 g AgCl. Daraus berechnet sich das Verhältnis CuCl : AgCl zu 0,690673 und das Atomgewicht Cu = 63,542.

Extremes Verhältnis der angewandten Substanzmengen... 1 : 1,4
 Maximale Abweichung der Einzelwerte... 1 : 10000
 Mittlerer Fehler der Einzelbestimmungen... 0,3 : 10000
 Mittlerer Fehler des Mittelwertes... 0,1 : 10000

Zusammenfassung.

Zum Zwecke der Aufklärung der relativ großen Differenz zwischen dem internationalen chemischen und dem erstmalig bestimmten massenspektroskopischen Atomgewicht des Kupfers wurde eine chemische Bestimmung dieser Konstante mittels einer neuen Methode durchgeführt.

Wasserfreies Kupfer(I)-chlorid wurde durch Synthese aus Kupfermetall und Chlorwasserstoff auf trockenem Wege hergestellt und zweimal destilliert.

Das Kupfer(I)-chlorid wurde in konzentriertem Ammoniak gelöst und das Cu^+ mit reinem Sauerstoff zu Cu^{++} oxydiert.

Die Analyse des Chlorids erfolgte durch die Ermittlung der Verhältnisse $\text{CuCl} : \text{Ag} : \text{AgCl}$.

Als Gesamtmittel aller Analysen ergibt sich der Atomgewichtswert $\text{Cu} = 63,542$, der die massenspektrographische Bestimmung bestätigt und um drei Einheiten der zweiten Dezimale tiefer liegt als der bisherige internationale Wert.

Dem Reichsforschungsrat und der Bayer. Akademie der Wissenschaften, mit deren finanzieller Unterstützung diese Untersuchung ausgeführt wurde, sagen wir unseren besten Dank.

München, Chemisches Laboratorium der Universität.

(Bei der Redaktion eingegangen am 7. Jan. 1944.)

Magnetochemische Untersuchungen XLVIII.¹⁾

Magnetisches Verhalten des Calciumtetroxydes.

VON PAUL EHRLICH.

Mit 1 Abbildung im Text.

Vor einigen Jahren sind die bis dahin als „Alkalitetroxyde“ bezeichneten Verbindungen Gegenstand einer Reihe von magnetischen²⁾ und röntgenographischen³⁾ Untersuchungen gewesen, in denen gezeigt wurde, daß es sich bei diesen Stoffen um Monoalkalidioxyde, also um Verbindungen mit O_2^{1-} -Ionen handelt. Nun gibt es auch bei den Erdalkalien Verbindungen, die sich, wie TRAUBE und SCHULZE⁴⁾ zuerst fanden, chemisch sehr ähnlich verhalten. Diese „Erdalkalitetroxyde“ konnten allerdings nicht in reiner Form, sondern nur im Gemisch mit den entsprechenden Peroxyden bis zu Gehalten von maximal 8–9% CaO_4 gewonnen werden.

Nach Ansicht der genannten Verfasser bildet sich das Bariumtetroxyd durch Umsetzung des Peroxydhydrates mit Perhydrol in der

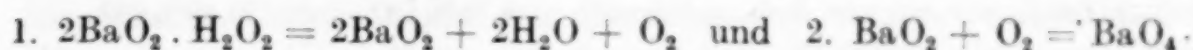
¹⁾ XLVII vgl. W. KLEMM, Z. anorg. allg. Chem. **252** (1942), 224.

²⁾ E. W. NEUMANN, J. chem. Physics **2** (1934), 31. — W. KLEMM u. H. SODOMANN, Z. anorg. allg. Chem. **225** (1935), 273.

³⁾ W. KASSATOTSCHKIN u. W. KOTOW, J. chem. Physics **4** (1936), 458; J. phys. Chem. [russ.] **8** (1936), 620. — A. HELMS u. W. KLEMM, Z. anorg. allg. Chem. **241** (1939), 97.

⁴⁾ W. TRAUBE u. W. SCHULZE, Ber. **54** (1921), 1626.

Weise, daß primär gebildetes Peroxydperhydrat sich schon beim Stehen an Luft nach den beiden folgenden parallel verlaufenden Reaktionen weiter umsetzt:



Beim Calcium ist die Verbindung $\text{CaO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ nur schwer als kurzlebiges Anlagerungsprodukt zu fassen, sodaß die Darstellung des CaO_4 direkt aus $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ und Perhydrol geschieht. Das so entstehende, erbsengelb gefärbte CaO_4 stellt eine beständige Verbindung dar, während das BaO_4 sich in wenigen Tagen wieder zersetzt.

Über die Natur der Tetroxyde konnten TRAUBE und SCHULZE seiner Zeit nichts weiter aussagen. Nachdem nun aber der Aufbau der Alkalidioxyde geklärt ist, lag der Gedanke nahe, auch bei den Erdalkalitetroxyden O_2^{1-} -Ionen anzunehmen. Diese Annahme ließ sich durch magnetische Messungen nachprüfen. Über das Ergebnis diesbezüglicher Versuche sei im Folgenden berichtet.

Analyse.

Die Hauptschwierigkeit für eine Beurteilung des magnetischen Verhaltens liegt darin, daß sich bei der obigen Umsetzung nur Produkte mit einem Gehalt weniger als 10% CaO_4 bilden. Der genauen analytischen Bestimmung des Tetroxydanteiles kommt daher entscheidende Bedeutung zu. Die Wertbestimmung des CaO_4 -Gehaltes nach TRAUBE und SCHULZE beruht darauf, daß bei der Zersetzung mit verdünnter Säure nur das Tetroxyd, nicht aber das ebenfalls vorhandene Peroxyd Sauerstoffgas abgibt, eine Beobachtung, die wir bestätigten. Nun entwickelt sich aber durch den unvermeidbaren Carbonatgehalt der Präparate gleichzeitig Kohlendioxyd. Von der in der Bürette abgelesenen Gesamtgasmenge ($\text{O}_2 + \text{CO}_2$) ist also das Kohlendioxyd in Abzug zu bringen. Für die Carbonatbestimmung geben TRAUBE und SCHULZE zwei Methoden an. Bei der ersten wird das bei der Säurezersetzung entstandene Gasgemisch in eine mit KOH beschickte HEMPEI'sche Gaspipette überführt und der Sauerstoff als Restvolumen ermittelt. Bei der anderen wird in einer getrennten Einwaage die mit trockenem, gepulvertem Kaliumpyrochromat gemischte Substanz in einem Verbrennungsrohr erhitzt und die freigeordnete Kohlensäure im Kaliapparat bestimmt. Nach Angabe der Verfasser sollen beide Methoden zu übereinstimmenden Werten geführt haben. Die Versuchsbedingungen der zweiten Methode sind allerdings nicht näher angegeben; bei eigenen Versuchen erhielten wir jedoch sowohl mit CaCO_3 als auch an Tetroxydpräparaten viel zu niedrige CO_2 -Werte:

	Methode I	Methode II
CaCO_3	42,97% CO_2	5,5% CO_2
CaO_4 -Präp.	4,14% CO_2	0,49% CO_2

Für unsere Versuche kam daher nur die Methode I in Frage, die wir wie folgt abänderten (vgl. Abb. 1):

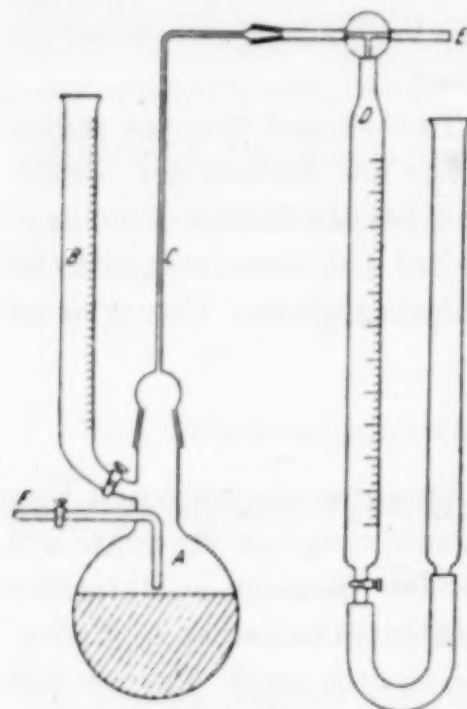


Abb. 1.

Nach dem Einwägen der Substanz in das ca. 70 cm³ fassende Kölbchen A und dem Zusammensetzen der ganzen Apparatur werden unter Eiskühlung erst genau 20 cm³ Wasser und dann 25 cm³ 20%-ige Essigsäure aus B hinzugegeben. Die sich entwickelnde Gasmenge ($\text{O}_2 + \text{CO}_2$) wird in der Bürette D aufgefangen und abgelesen, nachdem das Zersetzungskölbchen wieder Zimmertemperatur angenommen hat. Dann wird zur CO_2 -Bestimmung an die Apparatur bei E ein KOH-Apparat angeschlossen. Zunächst wird das in der Bürette D befindliche Volumen durch Hochheben des Niveaufäßes hindurchgetrieben und anschließend durch einstündiges Einleiten von Sauerstoff durch F bzw. durch Einfüllen

von Wasser in das Kölbchen A und das Verbindungsrohr C die restliche Kohlensäure zur Absorption gebracht. Durch Kontrollversuche wurde festgestellt, daß die nach dieser Methode erhaltenen CO_2 -Werte keinen systematischen Fehler enthalten.

Darstellung.

Bei der Darstellung der Präparate hielten wir uns weitgehend an die Vorschriften von TRAUBE und SCHULZE. Unsere unter den dort angegebenen Vorsichtsmaßregeln dargestellten Präparate entwickelten bei der Säurezersetzung zwar annähernd dieselbe Gasmenge, wie diese Autoren angeben, doch fanden wir durchweg einen höheren Gehalt an Kohlensäure (ca. 4% CO_2). Deshalb wurde von uns im einzelnen die Vorschrift abgeändert, um die Atmosphäre weitgehend auszuschließen. Wir erreichten dies dadurch, daß fast alle Handhabungen (Abfiltrieren des $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, Umsetzung des Oktahydrates mit Perhydrol, Abfiltrieren des tetroxydhaltigen Peroxyds und dessen Trocknung im Vakuum einer

Trockenpistole von 100°) in dem gleichen Gefäß, einer Glasfilternutsche ($\varnothing = 3,0$ cm; Höhe = 20 cm) ausgeführt wurden. Auf diese Weise gelang es regelmäßig, Präparate mit nur wenigen Zehntel Prozenten CO_2 zu erhalten. Unbefriedigend war allerdings, daß wir die von TRAUBE und SCHULZE angegebenen Tetroxydgehalte mit 8—9% CaO_4 nicht erreichten. Unser bestes Präparat ergab 5% CaO_4 , sonst lagen die Werte tiefer. Vielleicht ist bei unserer Darstellungsmethode von Einfluß gewesen, daß der Reaktionsraum der Glasfilternutsche für eine möglichst rasche⁶⁾ Umsetzung des Oktahydrates mit Perhydrol nicht genügend groß war. Die niedrigen CaO_4 -Gehalte sind deshalb bedauerlich, da eine Auswertung der magnetischen Messungen dadurch erschwert wird.

Magnetische Messungen und deren Auswertung.

Die Ergebnisse der magnetischen Messungen sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. Magnetische Messungen.

Präparat Nr.	% CaO_4 ⁶⁾	Temp.	χ_g	χ_g korrr.	χ_{Mol} korrr. ⁷⁾
1	2,7%	+ 17°	+ 0,48	+ 0,77	+ 1500
		— 78°	+ 0,69	+ 0,98	+ 1900
		— 183°	+ 1,30	+ 1,59	+ 3100
2	2,4%	+ 17°	+ 0,36	+ 0,65	+ 1400
		— 183°	+ 0,94	+ 1,23	+ 2700
3	2,2%	+ 16°	+ 0,26	+ 0,55	+ 1300
		— 183°	+ 0,86	+ 1,15	+ 2700
4	4,5%	+ 14°	+ 0,83	+ 1,12	+ 1300
		— 183°	+ 2,13	+ 2,42	+ 2800
5	2,7%	+ 17°	+ 0,46	+ 0,75	+ 1500
		— 183°	+ 0,33	+ 1,62	+ 3100

Zunächst qualitativ betrachtet, zeigen die Werte das Vorliegen von Paramagnetismus.⁸⁾ Dieser Befund an der gelbgefärbten Verbindung entspricht durchaus der Erwartung, daß O_2^{1-} -Ionen vorliegen. Schwieriger gestaltet sich die quantitative Aussage. Für die Auswertung muß ja für den Diamagnetismus des 95—98% ausmachenden CaO_2 korrigiert werden. Leider ist das Inkrement für das O_2^{2-} -Ion nicht genau bekannt. Es liegt hierfür nur eine orientierende Messung von KLEMM und SODOMANN⁹⁾ an Na_2O_2 vor ($\chi_{\text{Mol}} = -24 \cdot 10^{-6}$). Bei einem Inkrement für

⁶⁾ Die von den Verfassern angegebene Zeit wurde von uns um fast das Zweifache überschritten.

⁷⁾ Analytisch ermittelt.

⁸⁾ Bezogen auf $\text{Ca}_{0,8}\text{O}_2$.

⁹⁾ Das Zwischenprodukt $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ erwies sich als unmagnetisch.

¹⁰⁾ W. KLEMM u. H. SODOMANN, Z. anorg. allg. Chem. 225 (1935), 273.

Na^{1+} von $-4 \cdot 10^{-6}$ ergibt sich für die O_2^{2-} -Gruppe gegenüber Me^{1+} ein Wert von $-16 \cdot 10^{-6}$, demnach gegenüber $\text{Me}^{2+} \sim -14 \cdot 10^{-6}$. Nimmt man für das Ca^{2+} -Ion gegenüber X^{2-} einen Wert von $-7 \cdot 10^{-6}$ an, so würde sich für CaO_2 eine Korrektur von $-21 \cdot 10^{-6}$ pro Mol errechnen. Dieser Wert ist jedoch keineswegs sicher; er kann von dem richtigen durchaus um 20–30% verschieden sein.

Da bei unseren Präparaten die Berücksichtigung der Gehalte an Tetroxyd, Carbonat und Hydroxyd nur geringfügige Änderungen verursachen würde, wurde an unseren Meßwerten nur für den Diamagnetismus des CaO_2 ($\chi_g = -21 \cdot 10^{-6}/\text{Mol.-Gew.} = -0,29 \cdot 10^{-6}$) korrigiert. Um aus den so korrigierten χ_g -Werten die Molekularsuszeptibilität des CaO_4 zu erhalten, mußte auf Grund der analytisch gefundenen %-Gehalte auf ein hundertprozentiges Produkt umgerechnet werden. Man bezog dabei nicht auf die Formel CaO_4 , sondern mit Rücksicht darauf, daß die O_2^{1-} -Ionen die Träger des Paramagnetismus sind, auf $\text{Ca}_{0,5}\text{O}_2$. Diese Werte, die in der letzten Spalte der Tabelle aufgeführt sind, zeigen untereinander größere Schwankungen, als es sonst bei magnetischen Messungen der Fall ist. Man muß aber bedenken, daß sich in den Mol-Suszeptibilitäten nicht nur die Unsicherheit der magnetischen Messung findet, die 1–2% ausmacht, sondern vor allem auch die der analytischen Bestimmung des CaO_4 -Gehaltes, die je nach dem Gehalt auf 3–5% anzusetzen ist. Außerdem dürfte eine gewisse Inhomogenität der Präparate, ihre langsam erfolgende Zersetzung usw. von Bedeutung sein, so daß man mit der Übereinstimmung innerhalb der verschiedenen Meßreihen untereinander durchaus zufrieden sein kann. Man wird daher der weiteren Betrachtung die Mittelwerte aus den Präparaten zugrunde legen dürfen, wie sie in Tabelle 2 zusammengestellt sind.

Tabelle 2.

Verbindung	Temp.	Z_{Mol}	μ_R	Θ
$\frac{1}{2}\text{Cu}(\text{O}_2)_2$	+ 17°	+ 1400	2.1	—94°
	— 78°	(+ 1800) ¹⁰⁾		
	—183°	+ 2900		
KO_2	+ 20°	+ 1630	2.0	—15°
	— 78°	+ 2340		
	—183°	+ 4660		

¹⁰⁾ Der Wert ist nur bei Präparat 1 bestimmt. Mit Rücksicht darauf, daß die Werte für dieses Präparat durchwegs etwas höher liegen, als dem Mittelwert entspricht, ist hier ein etwas niedrigerer Wert eingesetzt.

Nicht zu eliminieren ist bei diesen Werten die oben besprochene Unsicherheit des Diamagnetismus. Wäre z. B. der Diamagnetismus des CaO_2 — $30 \cdot 10^{-6}$ statt $-21 \cdot 10^{-6}$, so ergäbe sich für Zimmertemperatur ein χ_{Mol} -Wert für $\text{Ca}_{0,5}\text{O}_2$ von $+1600 \cdot 10^{-6}$. Damit würde sich für das folgende jedoch im Grundsätzlichen nichts ändern.

Die Auswertung der Tabelle 2 ergibt folgendes: Besäße das O_2^{1-} -Ion einen $^2\Sigma$ -Zustand und damit nur ein Spinmoment und kein Bahnmoment, so wäre ein Magnetismus von 1,73 Magnetonen zu erwarten, d. h. bei Zimmertemperatur eine Molekularsuszeptibilität von $+1280 \cdot 10^{-6}$. Mit Rücksicht darauf, daß die Elektronenformeln des $(:\ddot{\text{O}}:\ddot{\text{O}}:)^{-1}$ und des $(:\ddot{\text{N}}:\ddot{\text{O}}:)$ sehr ähnlich sind, ist es durchaus möglich, daß das O_2^{1-} -Ion ebenso wie das NO einen $^2\Pi$ -Zustand besitzt, also ein Bahnmoment hat. Für NO beträgt der μ -Wert bei Zimmertemperatur 1,84 Magnetonen; er strebt bei höheren Temperaturen dem Grenzwert von 2,0 Magnetonen, d. h. dem Zustand völliger Entkoppelung von Bahn- und Spinmoment zu.

Bei den O_2^{1-} -Ionen liegen nach den Messungen an KO_2 und an CaO_4 die Verhältnisse ähnlich. Berechnet man hier nach der Formel $\chi_{\text{Mol}} \cdot (T - \Theta) = C$ den Grenzwert des Moments bei hohen Temperaturen, d. h. bei völliger Entkoppelung von Bahn- und Spinmoment, so erhält man beim KO_2 genau den Wert von 2,0 Magnetonen, beim $\text{Ca}_{0,5}\text{O}_2$ einen Wert, der nur wenig höher liegt. Ein Unterschied liegt jedoch darin, daß der Θ -Wert, der gewissermaßen die Koppelung zwischen Bahn- und Spinmoment angibt, bei der Calciumverbindung wesentlich größer ist als bei der Kaliumverbindung. Das dürfte darauf beruhen, daß die Ionen-Zustände des O_2^{1-} -Ions durch die Gitterfelder, die nach Stärke und Symmetrie bei der Ca-Verbindung andere sein werden als bei der K-Verbindung, etwas verändert werden. Man wird daher eine bessere Übereinstimmung im magnetischen Verhalten zwischen den beiden Verbindungen gar nicht erwarten dürfen. Damit dürfte die Auffassung, daß das CaO_4 O_2^{1-} -Ionen besitzt, soweit gesichert sein, wie es durch magnetische Messungen allein überhaupt möglich ist.

Auf Grund der vorliegenden Ergebnisse wird man künftig das magnetische Verhalten zur Bestimmung des Tetroxydgehaltes benutzen können, indem man die Mittelwerte aus Tabelle 2 zugrunde legt. Der große Vorteil einer solchen Wertbestimmung ist der, daß die Substanz als solche erhalten bleibt, was bei der chemischen Analysenmethode nicht möglich ist. Es sei nur darauf hingewiesen, daß man so z. B. die Zersetzungsreaktion des BaO_4 , deren eingehende Untersuchung ein Beitrag zur Klärung des H_2O_2 -Zerfallprozesses bringen könnte, laufend verfolgen kann. Entsprechende Versuche sind geplant.

Zusammenfassung.

Durch Umsetzung von Calciumperoxyd mit Perhydrol wurden Präparate mit maximal 5% CaO_4 dargestellt und magnetisch gemessen. Durch die Untersuchung dürfte die Auffassung gesichert sein, daß CaO_4 O_2^{1-} -Ionen besitzt.

Herrn Professor Dr. W. KLEMM danke ich für das Interesse, das er an der vorliegenden Arbeit genommen hat. Weiterhin möchte ich für die Unterstützung im präparativen und analytischen Teil Frau L. OTTE und für die magnetischen Messungen Fräulein L. MÖLLING meinen aufrichtigen Dank sagen.

Danzig-Langfuhr, Institut für anorganische Chemie der Technischen Hochschule.

(Bei der Redaktion eingegangen am 23. November 1943.)

Die Kristallstrukturen von Fe_2Gd und Mn_2Gd .

VON FRIEDRICH ENDTER UND WILHELM KLEMM.

Nach NOWOTNY¹⁾ sowie FÜLLING, MOELLER und VOGEL²⁾ kristallisieren Ni_2Ce und Co_2Ce im MgCu_2 -(C15)-Typ. Auch Fe_2Ce besitzt nach einer vorläufigen Mitteilung von K. MOELLER²⁾ die gleiche Struktur. Als weitere Vertreter dieses Typus fanden wir Fe_2Gd und Mn_2Gd .

Über die Darstellung und die Reinheit des benutzten (samariumhaltigen) Gadoliniums sowie über die Herstellung der Legierungen verweisen wir auf eine frühere Mitteilung³⁾.

Über die gefundenen Diagramme und ihre Auswertung unterrichtet Tabelle 1.

Tabelle 1.

Auswertung der Aufnahmen von Fe_2Gd und Mn_2Gd .
 Fe_2Gd : Co K α -Strahlung; Mn_2Gd : Cr K α -Strahlung.

hkl	Fe ₂ Gd				Mn ₂ Gd		Int.
	sin ² θ		Int.		sin ² θ		
	gef. *)	ber.	gef.	ber. **)	gef. *)	ber.	
111	0,0454	0,0433	sss	11	—	—	—
022	1159	1155	st	202	1746	1745	mst
113	1590	1587	stst	255	2402	2400	stst
222	1739	1732	s	49	2607	2618	s
133	2730	2743	sss	17	4140	4146	sss
224	3455	3464	st	67	5244	5236	st
115/333	3892	3898	st	108	5889	5891	stst
044	4616	4618	mst	74	6978	6981	st
135	5043	5052	s	14	7642	7637	s
026	5782	5774	m	34	8716	8728	st
335	6202	6207	m	40	—	—	—
226	6345	6352	s	16	—	—	—
117/155	7347	7362	sss	9	—	—	—
264	8106	8084	stst	121	—	—	—
137/355	8548	8517	ststst	216	—	—	—

*) β -Linien weggelassen!

**) Hier sind die von FÜLLING, MÜLLER u. VOGEL für Co_2Ce berechneten Werte eingesetzt.

Wir haben uns damit begnügt, die gefundenen Intensitäten mit den von FÜLLING, MOELLER und VOGEL für Co_2Ce berechneten zu verglei-

¹⁾ H. NOWOTNY, Z. f. Metallkunde 34 (1942), 247.

²⁾ W. FÜLLING, K. MOELLER u. R. VOGEL, Z. f. Metallkunde 34 (1942), 253.

³⁾ F. ENDTER u. W. KLEMM, Z. anorg. Chem. 252 (1943), 64.

chen; die Übereinstimmung beweist hinreichend, daß die Struktur unserer Präparate die gleiche ist wie die von Co_2Ce . Als Gitterkonstanten wurden gefunden $7,43_\text{Å}$ (Fe_2Gd) bzw. $7,74_\text{Å}$ (Mn_2Gd). Diese Werte sind aus Aufnahmen abgeleitet, die mit KCl geeicht sind. Mit Rücksicht auf den Sm-Gehalt sind diese Werte um etwa 0,1% zu verkleinern; man erhält so $a_{\text{Fe,Gd}} = 7,43$ und $a_{\text{Mn,Gd}} = 7,73_\text{Å}$. Die daraus berechneten Molekularvolumina betragen bei Zimmertemperatur $31,1$ bzw. $35,1 \text{ cm}^3$ und für $T = 0^\circ$ $30,6$ bzw. $34,6 \text{ cm}^3$.

Ob unseren Verbindungen genau die Zusammensetzung A_2B zukommt, können wir nicht sagen. Die Linien der C15-Struktur beherrschen die Diagramme über ein größeres Konzentrationsgebiet, was an sich auf ein erhebliches Homogenitätsgebiet schließen lassen könnte. Andererseits fand man aber keine Verschiebungen der Linienabstände; außerdem ist es bei der großen Verschiedenheit der Radien von Fe und Mn einerseits, Gd andererseits nicht wahrscheinlich, daß Gd-Atome durch Fe bzw. Mn oder umgekehrt ersetzt sind. Es ist möglich, daß im heterogenen Gebiet die Linien der kubischen C15-Phase viel stärker hervortreten als die der Nachbarphasen und daß so ein Homogenitätsgebiet vergetäuscht ist. Zur Klärung dieser mit Rücksicht auf Ausführungen von NOWOTNY¹⁾ interessierenden Frage sind neue Versuche erforderlich, die größere Materialmengen erfordern, als sie uns z. Zt. zur Verfügung stehen.

Die beiden Verbindungen gehören zu den Vertretern des C15-Typs mit besonders hohem Radienverhältnis: $r_{\text{Gd}}/r_{\text{Fe}} = 1,41$; $r_{\text{Gd}}/r_{\text{Mn}} = 1,38$ gegenüber dem Normalwert 1,23. Vergleicht man die aus den Gitterdimensionen berechneten Atomabstände mit den auf die Koordinationszahl 10⁴⁾ umgerechneten Atomradien, so erhält man, ähnlich wie bei Co_2Ce und Ni_2Ce , für die Abstände der Erdmetallatome eine deutliche Kontraktion, während die Fe — Fe- bzw. Mn — Mn- ebenso wie die Fe — Gd- und Mn — Gd-Abstände gegenüber den Atomradien etwas vergrößert sind (Tab. 2).

Tabelle 2.
Atomabstände in Å.

		Gefundene Abstände	Aus den Atomradien für KZ 10	Δ
Fe_2Gd	Gd — Gd	3,22	3,54	—0,32
	Fe — Fe	2,63	2,51	+0,12
	Fe — Gd	3,08	3,02	+0,06
Mn_2Gd	Gd — Gd	3,35	3,54	—0,19
	Mn — Mn	2,73	2,56	—0,17
	Mn — Gd	3,21	3,05	+0,16

⁴⁾ Vgl. dazu F. LAVES u. H. J. WALLBAUM, Z. anorg. allg. Chem. **250** (1942), 110.

Aufschlußreicher ist die Betrachtung der Molekularvolumina. Vergleicht man die gefundenen mit den additiv berechneten Werten, so erhält man die Werte der Tabelle 3.

Tabelle 3.
Molekularvolumina
in ccm für $T = 0^\circ$.

	Ber. aus Inkrementen	Δ	Gef.	Ber. aus Atomräumen
Ni_2Ce	33,1	—5,4	27,7	33,6
Co_2Ce	33,2	—6,0	27,2	33,7
Fe_2Gd	33,3	—2,7	30,6	33,8
Mn_2Gd	33,7	+0,9	34,6	34,2

Fe_2Gd entsteht ähnlich wie Ni_2Ce und Co_2Ce aus den Elementen unter deutlicher Kontraktion.⁵⁾ Mn_2Gd dagegen bildet sich unter einer geringen Dilatation. Die Sonderstellung des Mangans in der Reihe der Übergangselemente, auf die schon des öfteren hingewiesen worden ist,⁶⁾ kommt hier erneut und zwar in einer besonders deutlichen Form zum Ausdruck. Es ist anzunehmen, daß Chrom, Vanadin und Titan, falls sie überhaupt A_2B -Verbindungen mit den Metallen der seltenen Erden geben, Kontraktion zeigen. Diese Frage wird von uns geprüft werden.

Zusammenfassung.

Fe_2Gd und Mn_2Gd kristallisieren im MgCu_2 -(C 15)-Typ mit $a = 7,43$ bzw. $7,73 \text{ \AA}$. In beiden Verbindungen ist der Gd — Gd-Abstand kleiner, der Fe — Fe- bzw. Mn — Mn-Abstand größer, als der Summe der Atomradien entspricht. Raumchemisch bildet sich Fe_2Gd unter Kontraktion, Mn_2Gd unter geringer Dilatation.

Danzig-Langfuhr, Technische Hochschule, Institut für anorganische Chemie.

(Bei der Redaktion eingegangen am 18. Januar 1943.)

⁵⁾ Vgl. W. KLEMM u. Mitarbeiter, Z. anorg. Chem. 252 (1943), 67.

⁶⁾ Zuerst von W. BILTZ u. W. KLEMM, Z. Elchem. 39 (1933), 597.

Register für die Bände 250—252

(Bearbeitet von P. Ehrlich, Danzig-Langfuhr)

Autorenregister

- Adell, Birger**, 1944, 252, 272. Über die Geschwindigkeit der Umwandlung von Nitrito- in Nitropentammincobalt(III)-chlorid.
- Arnestad, Karl**, 1942, 250, 1. Die Rostgeschwindigkeit von gefrittetem Eisenpulvern in Abhängigkeit von der Vorerhitzungstemperatur. (Über Reaktionen fester Stoffe: 127. Mitteilung) (m. G. F. Hüttig).
- Asmussen, R. W.**, 1944, 252, 234. Konstitution zweikerniger Komplexverbindungen (m. K. A. Jensen).
- Bähr, G.**, 1943, 251, 241. Beiträge zur Kenntnis des Chrom(II)-jodids (m. F. Hein).
— 1943, 252, 55. Über Hydrazin-Komplexverbindungen des Chrom(II)-jodids (m. F. Hein).
- Barredo, José Maria Gonzales**, 1943, 251, 2. Das Raman-Spektrum des Dimethylnitrosamins (m. J. Goubeau).
- Baxter, G. P.**, 1943, 251, 429. Zwölfter Bericht der Atomgewichtskommission der Internationalen Union für Chemie (m. M. Guichard, O. Hönigschmid u. R. Whythlaw-Gray).
- Beck, Maria**, 1944, 252, 357. Herstellung eines stark aktiven, hochkonzentrierten Radiojods $^{125}_{53}\text{J}$ für medizinisch-biologische Zwecke (m. O. Erbacher).
- Becker, E.**, 1943, 251, 92. Zur Atomgewichtsbestimmung des an ^{15}N angereicherten Stickstoffs mit der Gaswaage (m. K. Clusius).
- Benrath, A.**, 1943, 252, 86. Über die Löslichkeit von Salzen und Salzgemischen bei Temperaturen oberhalb von 100° . V.
- Beyer, Karl**, 1943, 250, 312. Über die Analyse von Phosphorwasserstoff.
— 1943, 250, 321. Zur Bestimmung von „Nitrosen Gasen“.
- Bischoff, Friedrich von**, 1942, 250, 10. Über den Einfluß von Fremdgasen auf die thermische Zersetzung von Calciumsulfat in Gegenwart von Kieselsäure. (Reaktionen fester Stoffe: 128. Mitteilung.)
- Blaschke, F.**, 1943, 251, 396; 252, 118. Über die Änderungen des Wärmeinhaltes und das Auftreten von Gitterstörungen bei der Bildung von Cadmium-Eisen-spinell aus aktiven Oxyden (m. R. Fricke).
- Bludau, Hans Heinrich**, 1942, 250, 36. Über die Entgasung von Eisenpulver verschiedener Herstellung und Vorgeschichte. (Über Reaktionen fester Stoffe: 130. Mitteilung) (m. G. F. Hüttig).
- Bode, Hans**, 1943, 252, 113. Über Phosphornitrilverbindungen. III. Phosphornitrilbromide.
- Bommer, Heinrich**, 1943, 252, 62. Die Dichten der Lanthanlegierungen mit Kupfer, Silber und Gold (m. E. Krose).
— 1943, 252, 67. Zur Raumchemie der seltenen Erden in intermetallischen Verbindungen (m. W. Klemm, F. Endter u. E. Krose).
- Brintzinger, H.**, 1943, 251, 285. Komplexverbindungen und Salze der Äthylen-diamintetraessigsäure (m. H. Thiele u. U. Müller).
— 1944, 252, 293. Über Koordinationsverbindungen der Äthanolamine und Äthyl-äthanolamine sowie die Gerbwirkung von Äthanolamin-Chromkomplexen (m. B. Hesse).
- Burger, Eberhard**, 1943, 251, 355. Über das Verhalten des Systems $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_2/\text{H}_2\text{O}$ bei tiefen Temperaturen und über ein neues kristallisiertes Aluminiumsulfid (m. W. Fischer).
— 1943, 251, 369. Über die Einwirkung von überhitztem Wasser auf hochbasische Aluminiumsulfite (m. W. Fischer).

- Burmann, R.**, 1943, 251, 55. Die Eigenschaften von Kupfer-Palladium- und Kupfer-Platinlegierungen als Katalysatoren der Äthylenhydrierung. (Katalytische Untersuchungen an Legierungen XI.) (m. G. Rienäcker u. E. Müller).
- Cirulis, A.**, 1943, 251, 315. Das Kupfer(II)-azid. Darstellungsmethoden, Bildung und Eigenschaften (m. M. Straumanis).
- 1943, 251, 332. Die basischen Kupfer(II)-azide (m. M. Straumanis).
- 1943, 251, 335. Komplexverbindungen des Kupfer(II)-azids. I. Die Einlagerungsverbindungen (m. M. Straumanis).
- 1943, 251, 341. Komplexverbindungen des Kupfer(II)-azids. II. Nichtelektrolyte (m. M. Straumanis).
- 1943, 252, 9. Komplexverbindungen des Kupfer(II)-azids. IV. Anlagerungsverbindungen (Cuprate) (m. M. Straumanis).
- 1943, 252, 121. Die Komplexverbindungen des Kupfer(II)-azids. VI. Die Acidocuprate der Elemente der 1. und 2. Gruppe des periodischen Systems (m. M. Straumanis).
- Clauson-Kaas, N.**, 1943, 250, 277. Zur Chemie der metallorganischen Blei- und Zinnverbindungen (m. K. A. Jensen).
- Clusius, K.**, 1943, 251, 92. Zur Atomgewichtsbestimmung des an ^{15}N an gereicherten Stickstoffs mit der Gaswaage (m. E. Becker).
- Deák, Z.**, 1944, 252, 201. Zur Reaktion zwischen Kohlenoxyd und Silberoxyd (m. Z. Szabó u. I. Soos).
- Dönges, E.**, 1942, 250, 202. Über das orangerote und das grauschwarze Antimontrisulfid (m. R. Fricke).
- Ehrlich, Paul**, 1944, 252, 370. Magnetisches Verhalten des Calciumtetroxydes.
- Eldau, K. H.**, 1943, 251, 295. Über die Beständigkeit der Uranpentachlorids (m. H. Martin).
- Endter, Friedrich**, 1943, 252, 64. Die Struktur von Ni_5Gd (m. W. Klemm).
- 1943, 252, 67. Zur Raumchemie der seltenen Erden in intermetallischen Verbindungen (m. W. Klemm, H. Bommer u. E. Krose).
- 1944, 252, 377. Die Kristallstrukturen von Fe_2Gd und Mn_2Gd (m. W. Klemm).
- Ensslin, F.**, 1942, 250, 199. Über einige Salze des Indiums. II. Indiumjodat.
- Erber, Wolfram**, 1942, 250, 145. Über die Auflösung der Silberhalogenide in wäßrigen Halogenwasserstoffsäuren als Beispiel für die Beeinflussung der Geschwindigkeit heterogener Diffusionsreaktionen durch das Gleichgewicht in der Grenzfläche.
- Erbacher, Otto**, 1944, 252, 282. Versuche über die Herstellung eines trägerfreien Uran-X-Präparates aus einer großen Uranmenge (m. W. Herr u. M. Wiedemann).
- 1944, 252, 357. Herstellung eines stark aktiven, hochkonzentrierten Radiojods ^{133}J für medizinisch-biologische Zwecke (m. M. Beck).
- Feldmann, Ursula**, 1942, 250, 56. Zur Kenntnis der Polythionsäuren und ihrer Bildung. 5. Mitteilung. Umsetzungen der Schwefelchloride (m. M. Goehring u. H. Stamm).
- 1942, 250, 226. Zur Kenntnis der Polythionsäuren und ihrer Bildung. 6. Mitteilung. Neue Verfahren zur Darstellung von Kaliumtrithionat und von Kaliumtetrathionat (m. H. Stamm u. M. Goehring).
- Fischer, Werner**, 1942, 250, 72. Die präparative Gewinnung von seltenen Erd- und Beryllium-Verbindungen aus Gadolinit. (m. P. Herrbach, H. Plempe u. G. Wirths).
- 1943, 251, 355. Über das Verhalten des Systems $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_2/\text{H}_2\text{O}$ bei tieferen Temperaturen und über ein neues kristallisiertes Aluminiumsulfid (m. E. Burger).
- 1943, 251, 369. Über die Einwirkung von überhitztem Wasser auf hochbasische Aluminiumsulfite (m. E. Burger).
- 1944, 252, 249. Über die Trennung des Zirkoniums und Hafniums vom Aluminium (m. M. Zumbusch).
- Flygare, H.**, 1943, 251, 25. Über Carbaminato-kobalt(III)-komplexe. Zugleich V. Mitteilung über Cyansäure (m. M. Linhard).
- Fratini, Nicola**, 1943, 251, 222. Zur Kenntnis des Systems $\text{NiTe}/\text{NiTe}_2$ (m. W. Klemm).
- Fredenhagen, Helmut**, 1944, 252, 280. Die Siedepunktskurve des Systems $\text{H}_2\text{O}/\text{HF}$ (m. E. Kerck).

- Freitag, Tibor**, 1943, 252, 95. Der Frittungsverlauf von Aluminiumpulvern im Vakuum und im Wasserstoffstrom, verfolgt durch Sorptionsmessungen. (Über Reaktionen fester Stoffe, 133. Mitteilung) (m. G. F. Hüttig).
- Frick, W.**, 1943, 251, 422. Eine Vorrichtung zur automatischen Verfolgung von Druckänderungen bei kinetischen Untersuchungen (m. R. Fricke).
- Fricke, R.**, 1942, 250, 202. Über das orangerote und das grauschwarze Antimontrisulfid (m. E. Dönges).
- 1943, 251, 396; 252, 118. Über die Änderungen des Wärmeinhalt und das Auftreten von Gitterstörungen bei der Bildung von Cadmium-Eisenspinell aus aktiven Oxyden (m. F. Blaschke).
- 1943, 251, 405. Über die Herstellung, Reinigung, Verarbeitung und Analyse von Fällungen aus Lösung unter Sauerstoffausschluß (m. S. Rihl).
- 1943, 251, 414. Eigenschaften, Verbrennungswärme und Beständigkeit von Eisen(II)-hydroxyd (m. S. Rihl).
- 1943, 251, 422. Eine Vorrichtung zur automatischen Verfolgung von Druckänderungen bei kinetischen Untersuchungen (m. W. Frick).
- 1943, 251, 424. Dimensionen der Primär- und Sekundärteilchen bei einigen kristallinen Eisen(III)-hydroxyden (m. G. Weitbrecht).
- Funk, H.**, 1944, 252, 323. Über die Reaktion einiger Metallechloride mit Phenol und β -Naphthol (m. E. Rogler).
- Geselle, Paul**, 1943, 250, 357. Untersuchungen zum Diamantproblem (m. P. L. Günther u. W. Rebentisch).
- 1943, 250, 373. Darstellung und Stabilitätsverhältnisse von schwarzem Phosphor (m. P. L. Günther u. W. Rebentisch).
- Geyer, Rudolf**, 1943, 252, 42. Beitrag zur quantitativen Fluorbestimmung.
- Glemser, Oskar**, 1943, 252, 144. Über Wolframoxys (m. H. Sauer).
- 1943, 252, 160. Die Zusammensetzung von Wolframblau (m. H. Sauer).
- 1944, 252, 305. Die Bindung des Wassers in Zeolithen.
- Goehring, Margot**, 1942, 250, 56. Zur Kenntnis der Polythionsäuren und ihrer Bildung. 5. Mitteilung. Umsetzungen der Schwefelchloride (m. H. Stamm u. U. Feldmann).
- 1942, 250, 226. Zur Kenntnis der Polythionsäuren und ihrer Bildung. 6. Mitteilung. Neue Verfahren zur Darstellung von Kaliumtrithionat und von Kaliumtetrathionat (m. H. Stamm u. U. Feldmann).
- Goubeau, Josef**, 1943, 251, 2. Das Raman-Spektrum des Dimethylnitrosamins (m. J. M. G. Barredo).
- Graeser, W.**, 1943, 251, 270. Über die Systeme Alkalioxyd/ $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{CO}_2$. XI. Die Reaktionsdrucke im System $\text{K}_2\text{O}/\text{CaO}/\text{SiO}_2/\text{CO}_2$ (m. C. Kröger u. K. W. Illner).
- Grimm, Ludwig**, 1942, 250, 42. Zur Kenntnis der niederen Vanadinoxyde (m. W. Klemm).
- Günther, Paul L.**, 1943, 250, 357. Untersuchungen zum Diamantproblem (m. P. Geselle u. W. Rebentisch).
- 1943, 250, 373. Darstellung und Stabilitätsverhältnisse von schwarzem Phosphor (m. P. Geselle u. W. Rebentisch).
- Günther, Thorsten**, 1943, 251, 305. Über den Einfluß der Gasatmosphäre bei der Herstellung von Eisen(III)-oxyd auf die Oberflächenentwicklung und Adsorptionsfähigkeit (m. J. A. Hedvall).
- Guichard, M.**, 1943, 251, 429. Zwölfter Bericht der Atomgewichtskommission der Internationalen Union für Chemie (m. P. G. Baxter, O. Hönigschmid u. R. Whythlaw-Gray).
- Haschke, Edith**, 1943, 252, 170. Beiträge zur Chemie des Germaniums. XIX. Mitteilung. Über die Polymorphie des Germaniumdioxys (m. R. Schwarz).
- Hecht, Friedrich**, 1943, 251, 14. Mikrobestimmung von Selen und Tellur (m. L. John).
- Hecht, Horstmar**, 1943, 250, 287. Die Chemie in flüssigem Schwefeldioxyd. 11. Mitteilung. Das amphotere Verhalten einiger Sulfite bzw. Oxyde in verflüssigtem Schwefeldioxyd (m. G. Jander).
- 1943, 250, 304. Die Chemie in flüssigem Schwefeldioxyd. 12. Mitteilung. Die Darstellung einiger wasserfreier Tetramethylammoniumverbindungen und ihr Verhalten in flüssigem Schwefeldioxyd (m. G. Jander).

- Hedvall, J. Arvid**, 1943, 251, 305. Über den Einfluß der Gasatmosphäre bei der Herstellung von Eisen(III)-oxyd auf die Oberflächenentwicklung und Adsorptionsfähigkeit (m. T. Günther).
- Hein, Fr.**, 1943, 251, 125. Über die Autoxydation des Tricyclohexylbleis und sein Verhalten zu Tetrachlorkohlenstoff (m. E. Nebe u. W. Reimann).
- 1943, 251, 241. Beiträge zur Kenntnis des Chrom(II)-jodids (m. G. Bähr).
- 1943, 252, 55. Über Hydrazin-Komplexverbindungen des Chrom(II)-jodids (m. G. Bähr).
- Hennig, Walter**, 1943, 251, 260. Der Frittungsverlauf in Bleipulvern verfolgt durch dilatometrische Beobachtungen. Über Reaktionen fester Stoffe: 132. Mitteilung (m. G. F. Hüttig).
- Herr, Willfried**, 1944, 252, 282. Versuche über die Herstellung eines trägerfreien Uran X-Präparats aus einer großen Uranmenge (m. O. Erbacher u. M. Wiedemann).
- Herrbach, Paul**, 1942, 250, 72. Die präparative Gewinnung von seltenen Erd- und Beryllium-Verbindungen aus Gadolinit (m. W. Fischer, H. Plempe u. G. Wirths).
- Hesse, B.**, 1944, 252, 293. Über Koordinationsverbindungen der Äthanolamine und Äthyl-äthanolamine sowie die Gerbwirkung von Äthanolamin-Chromkomplexen (m. H. Brintzinger).
- Hieber, W.**, 1943, 251, 96. Über Metallcarbonyle XLV; vgl. H. Lagally.
- Hönigsmid, O.**, 1943, 251, 429. Zwölfter Bericht der Atomgewichtskommission der Internationalen Union für Chemie (m. G. P. Baxter, M. Guichard, R. Whytlaw-Gray).
- 1944, 252, 364. Das Atomgewicht des Kupfers. Analyse des Kupfer(I)-chlorids (m. T. Johannsen).
- Holz, Günther**, 1944, 252, 205. Elektronenkonzentration, Gitterauflockerung und Katalyse (m. G.-M. Schwab).
- Hove, Hugo vom**, 1943, 250, 377. Über die Schmelzflußelektrolyse von Natriumsulfat. I. (m. F. Müller).
- Huber, Hans**, 1943, 251, 213. Über das Kurrol'sche Natriummetaphosphat (m. K. Klumpner).
- Hüttig, Gustav F.**, 1942, 250, 1. Die Rostgeschwindigkeit von gefrittetem Eisenpulvern in Abhängigkeit von der Vorerhitzungstemperatur. (Über Reaktionen fester Stoffe: 127. Mitteilung) (m. K. Arnestad).
- 1942, 250, 36. Über die Entgasung von Eisenpulvern verschiedener Herstellung und Vorgeschichte. (Über Reaktionen fester Stoffe: 130. Mitteilung) (m. H. H. Bludau).
- 1943, 251, 260. Der Frittungsverlauf in Bleipulvern verfolgt durch dilatometrische Beobachtungen. (Über Reaktionen fester Stoffe: 132. Mitteilung) (m. W. Hennig).
- 1943, 252, 95. Der Frittungsverlauf von Aluminiumpulvern im Vakuum und im Wasserstoffstrom, verfolgt durch Sorptionsmessungen. (Über Reaktionen fester Stoffe, 133. Mitteilung) (m. T. Freitag).
- Illner, K. W.**, 1943, 251, 270. Über die Systeme Alkalioxyd/CaO/Al₂O₃/SiO₂/CO₂. XI. Die Reaktionsdrucke im System K₂O/CaO/SiO₂/CO₂ (m. C. Kröger u. W. Graeser).
- Iwantschew, Georg**, 1943, 251, 45. Rasche Bestimmung geringer Phosphormengen im Ferrovanadin (m. A. Meuwesen).
- Jander, Gerhart**, 1943, 250, 287. Die Chemie in flüssigem Schwefeldioxyd. 11. Mitteilung. Das amphotere Verhalten einiger Sulfite bzw. Oxyde in verflüssigtem Schwefeldioxyd (m. H. Hecht).
- 1943, 250, 304. Die Chemie in flüssigem Schwefeldioxyd 12. Mitteilung. Die Darstellung einiger wasserfreier Tetramethylammoniumverbindungen und ihr Verhalten in flüssigem Schwefeldioxyd (m. H. Hecht).
- Janek, A.**, 1944, 252, 354. Zur Statistik der Wertigkeiten.
- Jensen, K. A.**, 1943, 250, 245. Zur Konstitution der Verbindungen vom Typus R₃SX₃, R₃SeX₃ und R₃TeX₃.

- Jensen, K. A.**, 1943, 250, 257. Über die räumliche Konfiguration der Verbindungen vom Typus R_3PX_3 , R_3AsX_3 , R_3SbX_3 und R_3BiX_3 .
- 1943, 250, 268. Dipolmomente der höheren Isologen der Sulfoxyde und Aminoxyde.
- 1943, 250, 277. Zur Chemie der metallorganischen Blei- und Zinnverbindungen (m. N. Clauson-Kaas).
- 1944, 252, 227. Über Nickelmerkaptide.
- 1944, 252, 234. Konstitution zweikerniger Komplexverbindungen (m. R. W. Asmussen).
- 1944, 252, 317. Über die Konstitution der Verbindungen vom Typus $Me_2^I SbHal_3$. (Mit einer Notiz über den Magnetismus von K_2ReJ_6 .)
- Johannsen, Theodor**, 1943, 251, 114. Zur Kenntnis des Galliumtrimethyls (m. E. Wißberg u. O. Stecher).
- 1944, 252, 364. Das Atomgewicht des Kupfers. Analyse des Kupfer(I)-chlorids (m. O. Hönigschmid).
- John, Leopold**, 1943, 251, 14. Mikrobestimmung von Selen und Tellur (m. F. Hecht).
- Jörnstad, Elsa**, 1942, 250, 173. Einige gemischte Wismutoxyjodide (m. L. G. Sillén).
- Jungnickel, H.**, 1944, 252, 321. Über die alkalische Reaktion der Aluminiumoxyde und die Adsorptionsanalyse mit Aluminiumoxyd (m. G.-M. Schwab u. G. Sievert).
- Juza, Robert**, 1943, 251, 201. Zur Kenntnis des Systems Nickel-Stickstoff. Metallamide und Metallnitride, 12. Mitt. (m. W. Sachse).
- Kerck, Elisabeth**, 1944, 252, 280. Die Siedepunktskurve des Systems H_2O/HF (m. H. Fredenhagen).
- Kiss, Á. v.**, 1943, 252, 172. Zur Lichtabsorption der polycyclischen innerkomplexen Verbindungen. 4. Nickelkomplexe (m. R. Szabó).
- Klärding, J.**, 1944, 252, 190. Beitrag zur Kenntnis der Vanadinschlacken.
- Klemm, Wilhelm**, 1942, 250, 42. Zur Kenntnis der niederen Vanadinoxyde (m. L. Grimm).
- 1942, 250, 204. Magnetochemische Untersuchungen XLIII. Notiz über das magnetische Verhalten der Nickelkomplexe der Nitrilotriessigsäure und der Äthylendiamintetraessigsäure (m. K. H. Raddatz).
- 1942, 250, 207. Magnetochemische Untersuchungen XLIV. Über das magnetische Verhalten einiger innerer Komplexe von Iminen des Salicylaldehyds (m. K. H. Raddatz).
- 1942, 250, 223. Magnetochemische Untersuchungen XLV. Nachtrag zu den Mitteilungen über Ionendiamagnetismus I und II.
- 1943, 251, 222. Zur Kenntnis des Systems $NiTe-NiTe_2$ (m. N. Fratini).
- 1943, 251, 233. Über ein niederes Aluminiumfluorid (m. E. Voss).
- 1943, 252, 64. Die Struktur von Ni_5Gd (m. F. Endter).
- 1943, 252, 67. Zur Raumchemie der seltenen Erden in intermetallischen Verbindungen (m. H. Bommer, F. Endter u. E. Krose).
- 1944, 252, 225. Magnetochemische Untersuchungen XLVII. Notiz über das magnetische Verhalten einiger Salze der Äthylendiamintetraessigsäure.
- 1944, 252, 377. Die Kristallstrukturen von Fe_2Gd und Mn_2Gd (m. F. Endter).
- Klumpner, Karl**, 1943, 251, 213. Über das Kurrol'sche Natriummetaphosphat (m. H. Huber).
- Kobs, Hermann**, 1943, 252, 119. Über eine Bildungsweise von Tetramethylammoniumthiosulfat und Tetramethylammoniumhexasulfid.
- Kohlmeyer, E. J.**, 1943, 252, 74. Über die Reaktionen von Bleisulfid mit Bleioxyd bzw. Sulfat. Das System Blei-Sauerstoff-Schwefel (m. W. Monzer).
- Krose, Ehrhard**, 1943, 252, 62. Die Dichten der Lanthanlegierungen mit Kupfer, Silber und Gold (m. H. Bommer).
- 1943, 252, 67. Zur Raumchemie der seltenen Erden in intermetallischen Verbindungen (m. W. Klemm, H. Bommer u. F. Endter).
- Kröger, C.**, 1943, 251, 270. Über die Systeme Alkalioxyd/ $CaO/Al_2O_3/SiO_2/CO_2$. XI. Die Reaktionsdrucke im System $K_2O/CaO/SiO_2/CO_2$ (m. K. W. Illner u. W. Graeser).
- Lagally, H.**, 1943, 251, 96. Über Metallcarbonyle. XLV. Das Rhodium im System der Metallcarbonyle.

- Lamm, Ole**, 1942, 250, 256. Diffusion hochkonzentrierter Salzlösung am Beispiel von Kaliumfluorid in Wasser.
— 1944, 252, 256. Dispersitätsmessungen an hochmolekularen Kaliummetaphosphaten (m. H. Malmgren).
- Laves, F.**, 1942, 250, 110. Über den Einfluß geometrischer Faktoren auf die stöchiometrische Formel metallischer Verbindungen, gezeigt an der Kristallstruktur des KNa_2 (m. H. J. Wallbaum).
- Linhard, Martin**, 1943, 251, 25. Über Carbaminato-kobalt(III)-komplexe. Zugleich V. Mitteilung über Cyansäure (m. H. Flygare).
- Lundborg, Karin**, 1943, 252, 2. La_2MoO_6 , ein Lanthanoxymolybdat mit Schichtenstruktur (m. L. G. Sillén).
- Lux, Hermann**, 1942, 250, 159. Untersuchungen an Boratschmelzen mit Hilfe des $\text{Cr}^{\text{III}}/\text{Cr}^{\text{VI}}$ -Indikators (m. E. Rogler).
- Malmgren, Harry**, 1944, 252, 256. Dispersitätsmessungen an hochmolekularen Kaliummetaphosphaten (m. O. Lamm).
- Martin, Hans**, 1943, 251, 295. Über die Beständigkeit des Uranpentachlorids (m. K. H. Eldau).
- Masing, G.**, 1943, 252, 164. Zum Problem des elektrochemischen Mechanismus der Korrosion.
- Menzel, Heinrich**, 1943, 251, 167. Zur Kenntnis der Borsäuren und borsäuren Alkalisalze XI. Das System $\text{NaBO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ (m. Hans Schulz).
- Meuwesen, Alwin**, 1943, 251, 45. Rasche Bestimmung geringer Phosphormengen im Ferrovanadin (m. G. Iwantschew).
- Montgile, E.**, 1943, 252, 111. Zur Kenntnis des Tellurtrioxyds.
- Monzer, W.**, 1943, 252, 74. Über die Reaktionen von Bleisulfid mit Bleioxyd bzw. Sulfat. Das System Blei-Sauerstoff-Schwefel (m. E. J. Kohlmeyer).
- Müller, E.**, 1943, 251, 55. Die Eigenschaften von Kupfer-Palladium- und Kupfer-Platinlegierungen als Katalysatoren der Äthylenhydrierung. (Katalytische Untersuchungen an Legierungen XI.) (m. G. Rienäcker u. R. Burmann).
- Müller, Friedrich**, 1943, 250, 377. Über die Schmelzflußelektrolyse von Natriumsulfat. I. (m. H. vom Hove).
- Müller, Ursula**, 1943, 251, 285. Komplexverbindungen und Salze der Äthylen-diamintetraessigsäure (m. H. Brintzinger u. H. Thiele).
- Nebe, E.**, 1943, 251, 125. Über die Autoxydation des Tricyclohexylbleis und sein Verhalten zu Tetrachlorkohlenstoff (m. F. Hein u. W. Reimann).
- Plempe, Heinz**, 1942, 250, 72. Die präparative Gewinnung von seltenen Erd- und Berylliumverbindungen aus Gadolinit (m. W. Fischer, P. Herrbach u. G. Wirths).
- Raddatz, Karl-Heinz**, 1942, 250, 204. Magnetochemische Untersuchungen XLIII. Notiz über das magnetische Verhalten der Nickelkomplexe der Nitrilotriessigsäure und der Äthylen-diamintetraessigsäure (m. W. Klemm).
— 1942, 250, 207. Magnetochemische Untersuchungen XLIV. Über das magnetische Verhalten einiger innerer Komplexe von Iminen des Salicylaldehyds (m. W. Klemm).
- Rebentisch, Wolfgang**, 1943, 250, 357. Untersuchungen zum Diamantproblem (m. P. L. Günther u. P. Geselle).
— 1943, 250, 373. Darstellung und Stabilitätsverhältnisse von schwarzem Phosphor (m. P. L. Günther u. P. Geselle).
- Reimann, W.**, 1943, 251, 125. Über die Autoxydation des Tricyclohexylbleis und sein Verhalten zu Tetrachlorkohlenstoff (m. F. Hein u. E. Nebe).
- Rienäcker, G.**, 1943, 251, 55. Die Eigenschaften von Kupfer-Palladium- und Kupfer-Platinlegierungen als Katalysatoren der Äthylenhydrierung. (Katalytische Untersuchungen an Legierungen XI.) (m. E. Müller u. R. Burmann).
- Rühl, S.**, 1943, 251, 405. Über die Herstellung, Reinigung, Verarbeitung und Analyse von Fällungen aus Lösung unter Sauerstoffausschluß (m. R. Fricke).
— 1943, 251, 414. Eigenschaften, Verbrennungswärme und Beständigkeit von Eisen(II)-hydroxyd (m. R. Fricke).
- Rogler, Eugen**, 1942, 250, 159. Untersuchungen an Boratschmelzen mit Hilfe des $\text{Cr}^{\text{III}}/\text{Cr}^{\text{VI}}$ -Indikators (m. H. Lux).
— 1944, 252, 323. Über die Reaktion einiger Metallchloride mit Phenol und β -Naphthol (m. H. Funk).

- Rüdorff, W., 1943, 251, 376. Kristallstruktur und magnetisches Verhalten der Alkalithiochromite (m. K. Stegemann).
- Sachsze, Werner, 1943, 251, 201. Zur Kenntnis des Systems Nickel/Stickstoff. Metallamide und Metallnitride, 12. Mitt. (m. R. Juza).
- Sauer, Huber, 1943, 252, 144. Über Wolframoxyde (m. O. Glemser).
- 1943, 252, 160. Die Zusammensetzung von Wolframblau (m. O. Glemser).
- Schäfer, Harald, 1942, 250, 82. Borsäure und Oxyverbindungen. I. Über die Komplexbildung von Borsäure mit Salicylsäure in wäßriger Lösung.
- 1943, 250, 96. Borsäure und Oxyverbindungen. II. Salze der Monosalicylbor-säure.
- 1942, 250, 127. Borsäure und Oxyverbindungen. III. Über die Gleichgewichte zwischen Borationen, Brenzkatechin und Brenzkatechinborationen in wäßriger Lösung und über die Darstellung von Monobrenzkatechinboraten.
- Schmitz, Erika, 1944, 252, 329. Einfluß des Kationen- und Anionenradius auf die Bildung von Anlagerungskomplexen, untersucht an den Systemen Alkalimetavanadat-Alkalihalogenid (m. O. Schmitz-Dumont).
- Schmitz-Dumont, O., 1944, 252, 329. Einfluß des Kationen- und Anionenradius auf die Bildung von Anlagerungskomplexen, untersucht an den Systemen Alkalimetavanadat-Alkalihalogenid (m. E. Schmitz).
- Schulz, Hans, 1943, 251, 167. Zur Kenntnis der Borsäuren und borsäuren Alkalisalze XI. Das System $\text{NaBO}_2/\text{H}_2\text{O}$ (m. H. Menzel).
- Schwab, Georg-Maria, 1944, 252, 205. Elektronenkonzentration, Gitterauflockerung und Katalyse (m. G. Holz).
- 1944, 252, 321. Über die alkalische Reaktion der Aluminiumoxyde und die Adsorptionsanalyse mit Aluminiumoxyd (m. G. Siewert u. H. Jungnickel).
- Schwarz, Robert, 1943, 252, 170. Beiträge zur Chemie des Germaniums. XIX. Mitteilung. Über die Polymorphie des Germaniumdioxids (m. E. Haschke).
- Sedlatschek, Karl, 1942, 250, 23. Untersuchungen über die Reduzierbarkeit von Eisenoxyd mit Wasserstoff unter Zusatz kleiner Mengen von Fremdgasen. (Über Reaktionen fester Stoffe: 129. Mitteilung).
- Seel, F., 1943, 250, 331. Über Carboxoniumsalze. 1. Mitteilung. Das Acetyl-fluorborat.
- 1943, 252, 24. Über salzartige Derivate von Säureradikalen. (2. Mitteilung.) Die Acylderivate der Antimon(V)-chlorwasserstoffsäure. I.
- Siewert, G., 1944, 252, 321. Über die alkalische Reaktion der Aluminiumoxyde und die Adsorptionsanalyse mit Aluminiumoxyd (m. G.-M. Schwab u. H. Jungnickel).
- Sillén, Lars Gunnar, 1942, 250, 173. Einige gemischte Wismutoxyjodide (m. E. Jörnstad).
- 1943, 252, 2. La_2MoO_6 , ein Lanthanoxymolybdat mit Schichtenstruktur (m. K. Lundborg).
- Soos, I., 1944, 252, 201. Zur Reaktion zwischen Kohlenoxyd und Silberoxyd (m. Z. Szabó u. Z. Deák).
- Stamm, Hellmuth, 1942, 250, 56. Zur Kenntnis der Polythionsäuren und ihrer Bildung. 5. Mitteilung. Umsetzungen der Schwefelchloride (m. M. Goehring u. U. Feldmann).
- 1942, 250, 226. Zur Kenntnis der Polythionsäuren und ihrer Bildung. 6. Mitteilung. Neue Verfahren zur Darstellung von Kaliumtrithionat und von Kaliumtetrathionat (m. M. Goehring u. U. Feldmann).
- Starke, Kurt, 1943, 251, 251. Das Element 93 und seine Stellung im periodischen System.
- Stecher, Oskar, 1943, 251, 114. Zur Kenntnis des Galliumtrimethyls (m. E. Wi-berg u. T. Johannsen).
- Stegemann, K., 1943, 251, 376. Kristallstruktur und magnetisches Verhalten der Alkalithiochromite (m. W. Rüdorff).
- Stranski, I. N., 1944, 252, 241. Über die Adsorption an festen Körpern

- Straumanis, M.**, 1943, 251, 315. Das Kupfer(II)-azid. Darstellungsmethoden, Bildung und Eigenschaften (m. A. Ćirulis).
- 1943, 251, 332. Die basischen Kupfer(II)-azide (m. A. Ćirulis).
- 1943, 251, 335. Komplexverbindungen des Kupfer(II)-azids. I. Die Einlagerungsverbindungen (m. A. Ćirulis).
- 1943, 251, 341. Komplexverbindungen des Kupfer(II)-azids. II. Niechtelektrolyte (m. A. Ćirulis).
- 1943, 252, 9. Komplexverbindungen des Kupfer(II)-azids. IV. Anlagerungsverbindungen (Cuprate) (m. A. Ćirulis).
- 1943, 252, 121. Die Komplexverbindungen des Kupfer(II)-azids. VI. Die Acidocuprate der Elemente der 1. und 2. Gruppe des periodischen Systems (m. A. Ćirulis).
- Szabó, R.**, 1943, 252, 172. Zur Lichtabsorption der polycyclischen innerkomplexen Verbindungen. 4. Nickelkomplexe (m. Á. v. Kiss).
- Szabó, Z.**, 1944, 252, 201. Zur Reaktion zwischen Kohlenoxyd und Silberoxyd (m. I. Soos u. Z. Deák).
- Thiele, H.**, 1943, 251, 285. Komplexverbindungen und Salze der Äthylendiamintetraessigsäure (m. H. Brintzinger u. U. Müller).
- Thiessen, P. A.**, 1943, 250, 352. Ursachen des Dichroismus kolloider Metalle.
- Voss, Ernst**, 1943, 251, 233. Über ein niederes Aluminiumfluorid (m. W. Klemm).
- Walden, Paul**, 1943, 250, 230. Carl Wilhelm Scheele (geb. 19. Dez. 1742, gest. 21. Mai 1786). Ein Gedenkblatt zu seinem 200. Geburtstage.
- 1944, 252, 187. Martin Heinrich Klaproth (I. XII. 1743 bis 1. I. 1817).
- Wallbaum, H. J.**, 1942, 250, 110. Über den Einfluß geometrischer Faktoren auf die stöchiometrische Formel metallischer Verbindungen, gezeigt an der Kristallstruktur des KNa_2 (m. F. Laves).
- Wartenberg, H. von**, 1942, 250, 122. Über Chromtetrachlorid.
- 1943, 251, 161. Eine Bestimmungsmethode für Sauerstoff in anorganischen Verbindungen.
- 1943, 251, 166. Reinigung von Schwefel.
- 1943, 252, 136. Die Bildungswärme von Beryllium-, Magnesium- und Calciumsulfid.
- Wattenberg, H.**, 1943, 251, 71. Zur Chemie des Meerwassers. Neuere Untersuchungen über die gelösten Gase.
- 1943, 251, 86. Ergänzung zu der Mitteilung: Zur Chemie des Meerwassers. Über die in Spuren vorkommenden Elemente.
- Weitbrecht, G.**, 1943, 251, 424. Dimensionen der Primär- und Sekundärteilchen bei einigen kristallinen Eisen(III)-hydroxyden (m. R. Fricke).
- Whytlaw-Gray, R.**, 1943, 251, 429. Zwölfter Bericht der Atomgewichtskommission der Internationalen Union für Chemie (m. G. P. Baxter, M. Guichard u. O. Högnischmid).
- Wiberg, Egon**, 1943, 251, 114. Zur Kenntnis des Galliumtrimethyls (m. T. Johansen u. O. Stecher).
- Wiedemann, Malene**, 1944, 252, 282. Versuche über die Herstellung eines trägerfreien Uran X-Präparates aus einer großen Uranmenge (m. O. Erbacher u. W. Herr).
- Wirths, Gertrud**, 1942, 250, 72. Die präparative Gewinnung von seltenen Erd- und Beryllium-Verbindungen aus Gadolinit (m. W. Fischer, P. Herrbach, H. Plempe).
- Woltersdorf, G.**, 1943, 252, 126. Doppelverbindungen aus Natriumoxyd und zweiwertigen Oxyden der Manganidenelemente.
- Zumbusch, Maria**, 1944, 252, 249. Über die Trennung des Zirkoniums und Hafniums vom Aluminium (m. W. Fischer).

Sachregister

A

- Acetylchloroantimonat(V):** $\text{CH}_3\text{CO}[\text{SbCl}_4]$; Existenzmöglichk. salzart. Acylderiv.; Leitfähigk. u. Durchführg. typ. Ionenreakt. i. flüss. SO_2 . F. Seel, 252, 24.
- Acetylchlorid.** Leitfähigkeitsmess. a. $[\text{CH}_3\text{CO}] + [\text{BF}_4]^-$ i. —. F. Seel, 250, 331.
- Acetylfluoberat:** $[\text{CH}_3\text{CO}] + [\text{BF}_4]^-$; Darst.; chem. Verh., Eigg., Leitfähigkeitsmess. i. flüss. SO_2 . F. Seel, 250, 331.
- Adsorption v. Echtröt a. Eisen(III)-oxyd** nach Vorbehandlung m. nicht aktiven Gasen b. versch. Temp. J. A. Hedvall, T. Günther, 251, 305.
- a. festen Körpern; Bldg. kondens. fest. Filme. I. N. Stranski, 252, 241.
- Adsorptionsanalyse m. Aluminiumoxyd.** G.-M. Schwab, G. Siewert, H. Jungnickel, 252, 321.
- Adsorptionsisothermen v. Methanoldampf** an therm. vorbehandelt. Aluminiumpulver; Besprech. d. Erweiterungsmöglichk. d. Langmuir'schen —. G. F. Hüttig, T. Freitag, 252, 95.
- Äthanolamin.** Komplexverbb. v. Co, Cr, Th m. —; Darst. H. Brintzinger, B. Hesse, 252, 293.
- Äthyläthanolamin.** Komplexverbb. v. Co, Cr, Cu, Ni, Sn, Th, Zn m. —; Darst. H. Brintzinger, B. Hesse, 252, 293.
- Äthylendiamintetraessigsäure.** Verbb. m. Pb, Co, Cr, Fe, La, Nd, Th u. U; Darst., Eigg., Konst. H. Brintzinger, H. Thiele, U. Müller, 251, 285.
- Verbb. m. Co, Fe, Cr; Magnetismus. W. Klemm, 252, 225.
- Äthylenhydrierung.** Geschwindigk. d. — an Kupfer-Palladium- u. Kupfer-Platin-Legg.; Aktivierungsenergie. G. Rienäcker, E. Müller, R. Burmann, 251, 55.
- Aktivierungsenergie d. Äthylenhydrierung** an Kupfer-Palladium u. Kupfer-Platin-Legg. G. Rienäcker, E. Müller, R. Burmann, 251, 55.
- d. katalyt. Ameisensäuredampfzerfalles a. Legg. d. Silbers (m. Pd, Pt, Au, Zn, Cd, Hg, Ga, In, Tl, Sn, Pb, Sb, Bi) u. d. Goldes (m. Pb, Tl). G.-M. Schwab, G. Holz, 252, 205.
- Alkalihalogenide.** Systat. m. Alkalimetavanadaten; Abschätzung d. Bldgs.-energie v. Anlagerungskomplexsalzen. O. Schmitz-Dumont, E. Schmitz, 252, 329.
- Alkalimetavanadat.** Systat. m. Alkalifluorid u. -chlorid; Abschätzung d. Bldgs.-energie v. Anlagerungskomplexsalzen. O. Schmitz-Dumont, E. Schmitz, 252, 329.
- Aluminium (pulverförmig); Frittingsverlauf v. — i. Vakuum u. i. Wasserstoff,** verfolgt durch Sorptionsmess. G. F. Hüttig, T. Freitag, 252, 95.
- Trennung d. Zirkoniums u. Hafniums v. —. W. Fischer, M. Zumbusch, 252, 249.
- Aluminiummonofluorid** d. Einwirk. v. Al auf AlF_3 ; Verflüchtigung d. Subfluorides; Zerfall i. Metall u. Trifluorid b. d. Kondensation. W. Klemm, E. Voss, 251, 233.
- Aluminiumoxyd** Adsorptionsanalyse m. —. G.-M. Schwab, G. Siewert, H. Jungnickel, 252, 321.
- Aluminiumsulfid:** $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$; Darst., Eigg. Bldgs.-Bedingungen. W. Fischer, E. Burger, 251, 355.
- Einwirk. v. überhitzt. Wasser auf hochbasische —. W. Fischer, E. Burger, 251, 369.
- Analyse.** Apparatur z. kolorimetr. Best. v. dreiwertigem Eisen unt. Sauerstoffausschluss. S. Rühl, R. Fricke, 251, 405.

- Analyse.** Atomgew.-Best. d. an ^{15}N angereicherten Stickstoffes m. d. Gaswaage. K. Clusius, E. Becker, **251**, 92.
- Best. v. Fluor in Aluminiumfluoriden. W. Klemm, E. Voss, **251**, 233.
- Best. v. Gasen (N_2 , O_2 , CO_2 , Edelgase), i. Meerwasser. H. Wattenberg, **251**, 71.
- Best. v. „Nitrosen Gasen“ i. Luft durch 1. titrimetr. Best. als NH_3 u. 2. stufenphotometr. Best. mittels Ilosvay-Reagenz. K. Beyer, **250**, 321.
- Best. v. Sauerstoff i. anorg. Substanzen. H. v. Wartenberg, **251**, 161.
- v. Brenzkatechinboraten. H. Schäfer, **250**, 127.
- Fluorbest. (gravimetr. u. maßanalyt.) Abtrennung durch Destillat. als $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$. R. Geyer, **252**, 42.
- Gehalt d. Meerwassers an Spurenelementen; Best.-Methoden. H. Wattenberg, **251**, 86.
- Mikrobest. v. Selen u. Tellur; Mikroanalyt. Abtrennung d. Te v. Se m. Hexamethylentetramin. F. Hecht, L. John, **251**, 14.
- d. Oxydationsprodukte v. Tricyclohexylblei u. dessen Rk.-Produkte m. CCl_4 u. CBr_4 . F. Hein, E. Nebe, W. Reimann, **251**, 125.
- v. Phosphorwasserstoff durch Absorption i. HgCl_2 -Lsg. u. Oxydation d. gebild. Verb. durch Jod-Lsg. K. Beyer, **250**, 312.
- Quantitat. Best. v. Chlorgas m. Quecksilberjodid. H. Martin, K. H. Eldau, **251**, 295.
- Quantitat. Trennung d. Zirkoniums u. Hafniums v. Aluminium. W. Fischer, M. Zumbusch, **252**, 249.
- Rasche Best. geringer Phosphormengen i. Ferrovanadin. G. Iwantscheff, A. Meuwsen, **251**, 45.
- v. Rhodiumcarbonylen u. -carbonylhalogeniden. H. Lagally, **251**, 96.
- Chloroantimonate.** Existenzmöglichk. salzart. Acylderiv.; Leitfähigk. i. flüss. SO_2 v. $\text{K}[\text{SbCl}_6]$, $\text{NO}[\text{SbCl}_6]$, $\text{CH}_3\text{CO}[\text{SbCl}_6]$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}[\text{SbCl}_6]$ u. $\text{SO}[\text{SbCl}_6]_2$; Durchführung typ. Ionenreakt. d. Acylderiv. i. flüss. SO_2 . F. Seel, **252**, 24.
- Halogenoantimonate.** Konst. d. Verbb. v. typ $\text{Me}_2^{\text{I}}\text{SbHal}_6$. K. A. Jensen, **252**, 317.
- Antimonpentachlorid.** Raman-Spektrum, Konst. K. A. Jensen, **250**, 257.
- Antimontrisulfide** (Krist. grauschwarz u. röntg.-amorph. orangefarben); Lösungswärmen i. $\frac{3}{4}$ n. Na_2S -Lsg.; Kristallisationswärme v. Sb_2S_3 . R. Fricke, E. Dönges, **250**, 202.
- Apparat z.** Abfüllen v. Antimon(V)-chlorid i. Ampullen; z. Durchführung v. Leitfähigk.-Mess. an feuchtigk.-empfindl. Stoffen; z. Umsetz. i. flüss. SO_2 . F. Seel, **252**, 24.
- Anordnung z. Reindarst. v. Stickstoff. K. Clusius, E. Becker, **251**, 92.
- Beschreib. e. Tammann-Lichtbogenofens, e. abgeänd. Ruffofens, e. Apparatur z. Erzeugung v. Stoßdruck. (bis 120 000 kg/cm²) f. Untersuch. z. Diamantproblem. P. L. Günther, P. Geselle, W. Rebentisch, **250**, 357.
- z. Darst. u. z. Dichtebest. v. Chrom(II)-jodid. F. Hein, G. Bähr, **251**, 241.
- z. Darst. v. Nitrose-Luftgemischen. K. Beyer, **250**, 321.
- Drehrohrofen f. d. Reduktion v. Eisenoxyd m. Wasserstoff; Gaszuteilungsapparat f. Zusatz v. Fremdgas. K. Sedlatschek, **250**, 23.
- z. Herstellung, Reinigung, Verarbeitung u. Analyse v. Fällungen aus Lösung unt. Sauerstoffausschluß. S. Rühl, R. Fricke, **251**, 405.
- Hochtemperaturkalorimeter (80°) u. Rk.-Gefäß. z. Mess. d. Lösungswärme v. BeS . H. v. Wartenberg, **252**, 136.
- z. Kondensation v. CrCl_4 a. $\text{CrCl}_3 + \text{Cl}_2$. H. v. Wartenberg, **250**, 122.
- z. Leitfähigkeitstiteration i. flüssigem Schwefeldioxyd. G. Jander, H. Hecht, **250**, 287.
- z. Mess. d. spez. Widerstand a. Pulvern. O. Glemser, H. Sauer, **252**, 144.
- Reakt.-Gefäß. z. Arbeiten unt. e. Schutzgasatmosphäre, benutzt b. Umsetz. v. $[\text{CH}_3\text{CO}][\text{BF}_4]$. F. Seel, **250**, 331.
- z. Sauerstoffbest. i. strömend. Schwefeldampf-Stickstoff-Gemisch. H. v. Wartenberg, **251**, 161.
- f. Schmelzflußelektrolyse v. NaSO_4 ; Anordnung z. Untersuchung d. Einwirk. v. Na auf geschmolz. Na_2SO_4 . H. vom Hove, F. Müller, **250**, 377.
- Sublimationsapparatur z. Untersuch. d. Existenz e. Aluminiumsubfluorides. W. Klemm, E. Voss, **251**, 233.

- Apparat.** Titriervorlage nebst Bürettenanschluß f. Mess. unt. N_2 ; Apparatur z. Autoxydation v. Tricyclohexylblei. F. Hein, E. Nebe, W. Reimann, 251, 125.
- Versuchsanordn. z. Nachw. d. UCl_3 -Zerfalles u. z. Best. d. gebildeten Chlors. H. Martin, K. H. Eldau, 251, 295.
- Vorrichtung z. automat. Verfolgung v. Druckänderung b. kinet. Untersuchungen. W. Frick, R. Fricke, 251, 422.
- Atomgewicht.** 12. Ber. d. At.-Gew.-Kommission. G. P. Baxter, M. Guichard, O. Hönigschmid, R. Whytlaw-Gray, 251, 429.
- v. Kupfer; Neubest. durch Analyse v. Kupfer(I)-chlorid. O. Hönigschmid, T. Johannsen, 252, 364.
- Atomgewichtsbestimmung** d. an ^{15}N angereicherten Stickstoffs m. d. Gaswaage. K. Clusius, E. Becker, 251, 92.

B

- Benzoylchloroantimonat(V):** $C_6H_5CO[SbCl_6]$; Existenzmöglichk. salzart. Acyl-deriv.; Leitfähigk. i. flüss. SO_2 . F. Seel, 252, 24.
- Beryllium.** Präparative Gewinnung v. Berylliumverb. aus Gadolinit. W. Fischer u. Mitarb., 250, 72.
- Berylliumsulfid.** Best. d. Bldg.-Wärme. H. v. Wartenberg, 252, 136.
- Bildungsenergie.** v. Anlagerungskomplexsalzen; Einfl. d. Kationen- u. d. Anionenradius. O. Schmitz-Dumont, E. Schmitz, 252, 329.
- Bildungswärme** s. Wärmetönung d. Bldg.
- Blei** (pulverförmig): Frittungsverlauf verfolgt durch dilatometrische Beobachtungen. G. F. Hüttig, W. Hennig, 251, 260.
- Blei-Organoverbindung:** $(C_6H_{11})_3Pb - Pb(C_6H_{11})_3$; Magnetismus, Best. d. Dissoz. K. A. Jensen, N. Clauson-Kaas, 250, 277.
- Tricyclohexylblei; Darst. Eig.; Autoxydation; Einwirkung auf CCl_4 u. CBr_4 ; Rk.-Mechanismus. F. Hein, E. Nebe, W. Reimann, 251, 125.
- Blei(II)-Äthylendiamintetraacetat:** $Pb_2(C_{10}H_{12}N_2O_8) \cdot H_2O$; Darst. Eig., Konst. H. Brintzinger, H. Thiele, U. Müller, 251, 285.
- Bleioxyd.** Rk. m. Bleisulfid; Rk.-Geschwindigkeit, Schmelzdiagramm $PbS-PbO$. E. J. Kohlmeier, W. Monzer, 252, 74.
- Bleisulfat.** Rk. m. Bleisulfid. E. J. Kohlmeier, W. Monzer, 252, 74.
- Bleisulfid.** Rkk. m. Bleioxyd bzw. -sulfat; Rk.-Geschwindigkeit; Schmelzdiagramm PbS/PbO . E. J. Kohlmeier, W. Monzer, 252, 74.
- Fluoborat.** Darst. v. $[CH_3CO]^+ [BF_4]^-$; chem. u. phys. Verh. F. Seel, 250, 331.
- Monoborathydrate:** $NaBO_2 \cdot 4H_2O$; $NaBO_2 \cdot 2H_2O$, $NaBO_2 \cdot \frac{1}{2}H_2O$; Darst., Dichte, Kristallform, isobarer Abbau, Konst. H. Menzel, H. Schulz, 251, 167.
- Boratschmelzen.** Untersuchungen an ternären Schmelzen $Na_2O - B_2O_3 - Me_xO_y$ m. Hilfe d. Cr^{III}/Cr^{VI} Indikators. Best. d. Dissoziationsgrades v. gelösten Oxyden. H. Lux, E. Rogler, 250, 159.
- Borsäure.** Gleichgew. zw. —, Salicylat, Salicylsäure u. d. daraus entsteh. Salicylboraten. H. Schäfer, 250, 82.
- Brenzkatechinborate.** Best. d. Gleichgew. zw. Borationen, Brenzkatechin und Brenzkatechinborationen i. wässr. Lsg.; Darst. v. Li-, Na-, Sr-, Mg-Monobrenzkatechinborat u. K-, NH_4 -, Na-Dibrenzkatechinborat; Analyse. H. Schäfer, 250, 127.

C

- Cadmium.** Korrosion d. — i. stark gepuff. Essigs.-Lsg. G. Masing, 252, 164.
- Cadmium-Eisenspinell.** Änderung d. Wärmeinhalt. u. Auftreten v. Gitterstörung. b. Bldg. v. — aus aktiv. Oxyden. R. Fricke, F. Blaschke, 251, 396; 252, 118.
- Calciumcarbonat.** Schmelzdiagramm d. Syst. $K_2CO_3/CaCO_3$; Dissoziationsdrucke d. Doppelcarbonate $[K_2Ca(CO_3)_2, K_2Ca_2(CO_3)_3]$; Umsetz. m. $K_2Si_2O_5$; Gleichgew., heterog., i. Syst. $K_2O/CaO/SiO_2/CO_2$; CO_2 -Drucke. C. Kröger, K. W. Illner, W. Graeser, 251, 270.
- Calciumtetroxyd.** Darst.; Analyse, Magnetismus. P. Ehrlich, 252, 370.

- Calciumsulfat.** Thermische Zersetzung v. CaSO_4 i. Ggw. v. SiO_2 b. 1100° in Luft, SO_2 , N_2 , O_2 u. Wasserdampf. F. v. Bischoff, 250, 10.
- Calciumsulfid.** Best. d. Bldg.-Wärme. H. v. Wartenberg, 252, 136.
- Carbaminato-amminkobalt(III)-komplexsalze:** $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2)]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2)]^{2+}$; Darst., Lösl., Kristallform, Konst. M. Linhard, H. Flygare, 251, 25.
- Carbonyl d. Rhodiums:** $[\text{Rh}(\text{CO})_4]_2$, $[\text{Rh}(\text{CO})_3]_2$, $\text{Rh}_4(\text{CO})_{11}$; Darst., Analyse, Eigg. Konst. H. Lagally, 251, 96.
- Carbonylhalogenide d. Rhodiums:** $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$, $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Br}]_2$, $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{J}$; Darst. Analyse, chem. Verh., Eigg., Konst. H. Lagally, 251, 96.
- Carbonylwasserstoff d. Rhodiums:** RhHCO_4 ; Darst., Analyse, Eigg. H. Lagally, 251, 96.
- Carboxoniumsalze.** Theor. Überlegungen üb. Existenz; Darst. v. $[\text{CH}_3\text{CO}] + [\text{BF}_4]^-$. F. Seel, 250, 331.
- Chlor.** Quantitat. Best. v. gasförm. — m. Quecksilberjodid: H. Martin, K. H. Eldau, 251, 295.
- Chrom(IV)-chlorid.** Darst. a. $\text{CrCl}_3 + \text{Cl}_2$, Analyse, chem. Rkk. Eigg., Absorptionsspektr. H. v. Wartenberg, 250, 122.
- Chrom-Komplexverbindungen** m. Äthanol- bzw. Äthyläthanolamin; Darst., Gerbwirkung. H. Brintzinger, B. Hesse, 252, 293.
- Chrom(III)-äthylendiamintetraessigsäure: $\text{H}[\text{Cr}(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8)]$; Darst., Eigg., Konst. H. Brintzinger, H. Thiele, U. Müller, 251, 285.
- Chrom(III)-äthylendiamintetraessigsäure: $\text{H}[\text{Cr}(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8)]$; Magnetismus. W. Klemm, 252, 225.
- Thiochromite:** NaCrS_2 , KCrS_2 ; Darst., Kristallstruktur, Magnetismus, W. Rüdorff, K. Stegemann, 251, 376.
- Chrom(II)-jodid.** Darst. d. direkte Synthese; Eigg., Dichte, Farbe; Entjodungsvers. mittels Quecksilber b. $500\text{--}600^\circ$. F. Hein, G. Bähr, 251, 241.
- Komplexverbb. m. Hydrazin: $[\text{Cr}(\text{N}_2\text{H}_4)_n]\text{J}_2$, ($n = 6, 4$ u. 3). F. Hein, G. Bähr, 252, 55.
- Chrom(III)-sulfid.** Bemerk. z. Kristallstruktur d. Cr_2S_3 . W. Rüdorff, K. Stegemann, 251, 376.
- Cer.** Leg. m. Silber (CeAg); Dichte u. Gitterkonst. H. Bommer, E. Krose, 252, 62.
- Sonderstellg. d. — i. raumchem. Verh. b. intermetall. Verbb. W. Klemm, H. Bommer, F. Endter, E. Krose, 252, 67.
- Cyanat.** Umsetz. v. K.- od. Ag-Cyanat m. Aquo-amminkobalt(III)-salzen z. Acido-amminkobalt(III)-Komplexen. M. Linhard, H. Flygare, 251, 25.

D

- Diamantsynthese.** Allgem. Grundlagen. Nachprüf. u. Erweiterung d. Versuchschem. Eisenschmelzen. Versuche z. direkt. Druckumwandlg. P. L. Günther, P. Geselle, W. Rebentisch, 250, 357.
- Dibenzylsulfidihalogenide:** $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{SBr}_2$, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{SJ}_2$; Best. d. Konst. m. Hilfe v. Dipolmess. K. A. Jensen, 250, 245.
- Dichroismus** v. kolloid. Metallen; Nachweis d. Ursachen durch Beob. i. Röntgenlicht sowie i. Übermikroskop. P. A. Thiessen, 250, 352.
- Diffusion** v. hochmolekular. Kaliummetaphosphat. i. NaCNS -Lsg. H. Malmgren, O. Lamm, 252, 256.
- Diffusionskoeffizient.** Differentielle Messung d. — an KF i. H_2O b. Konz. v. 32 bis 48%; Beschreib. e. vereinfachten Meßmeth. O. Lamm, 250, 236.
- Dimethylnitrosamin.** Raman-Spektrum, Konst. J. M. G. Barredo, J. Goubeau, 251, 2.
- Diphenylselenidihalogenide:** $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SeCl}_2$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SeBr}_2$; Best. d. Konst. m. Hilfe v. Dipolmess. K. A. Jensen, 250, 245.
- Diphenylselenoxyd.** Best. d. Konst. m. Hilfe v. Dipolmess. K. A. Jensen, 250, 268.
- Diphenylsinn.** Magnetismus, Dipolmoment, Konst. K. A. Jensen, N. Clauson-Kaas, 250, 277.
- Dipolmoment** d. höher. Isologen d. Sulfoxyde u. Aminoxyde. K. A. Jensen, 250, 268.
- v. Verbb. v. Typus R_2SX_2 , R_2SeX_2 u. R_2TeX_2 ($\text{X} = \text{Halogen}$). K. A. Jensen, 250, 245.

- Dipolmoment** v. Verbb. v. Typus R_3AsX_2 , R_3SbX_2 u. R_3BiX_2 ; Best. d. Konst. K. A. Jensen, 250, 257.
- Di-p-tolytelluridihalogenide**: $(p-CH_3C_6H_4)_2TeCl_2$, $(p-CH_3C_6H_4)_2TeBr_2$; Best. d. Konst. m. Hilfe v. Dipolmess. K. A. Jensen, 250, 245.
- Di-p-tolytelluroxyd**. Best. d. Konst. m. Hilfe v. Dipolmess. K. A. Jensen, 250, 268.
- Dissoziationsgrad**. Best. d. — v. in Boratschmelzen gelöst. Oxyden m. Hilfe d. Cr^{III}/Cr^{VI} -Indikators. H. Lux, E. Rogler, 250, 159.

E

- Eisen** (Ferrum reductum); Herstellung a. Eisenoxyd u. Wasserstoff. Einfl. v. Cl_2 u. and. Fremdgasen auf d. bessere Reduzierbarkeit. K. Sedlatschek, 250, 23.
- (pulverförm.); bevorzugte Gasabgabe i. d. Gebieten v. 200, 400 u. 710°. G. F. Hüttig, H. H. Bludau, 250, 36.
- (pulverförm.); Rostgeschwindigkeit u. Auflösungsgeschwindigkeit i. wässr. $FeCl_3$ -Lsg. i. Abhängigk. v. d. Vorerhitzungstemperatur. G. F. Hüttig, K. Arnestad, 250, 1.
- Leg. m. Gadolinium (Fe_2Gd); Kristallstruktur. F. Endter, W. Klemm, 252, 377.
- Eisen-Komplexverbindungen** d. Äthylendiamintetraessigsäure: $H[Fe(C_{10}H_{12}N_2O_8)]$, $(NH_4)[Fe(C_{10}H_{12}N_2O_8)] \cdot H_2O$; Darst. Eigg., Konst. H. Brintzinger, H. Thiele, U. Müller, 251, 285.
- d. Äthylendiamintetraessigsäure: $H[Fe(C_{10}H_{12}N_2O_8)]$, $NH_4[Fe(C_{10}H_{12}N_2O_8)] \cdot H_2O$; Magnetismus. W. Klemm, 252, 225.
- v. Iminen d. Salicylaldehyds; Magnetismus. W. Klemm, K.-H. Raddatz, 250, 207.
- Eisen(III)-chlorid**. Auflösungsgeschwindigkeit v. gefritteten Eisenpulvern in wässr. $FeCl_3$ -Lsg. i. Abhängigk. v. d. Vorerhitzungstemperatur. G. F. Hüttig, K. Arnestad, 250, 1.
- Eisen(II)-hydroxyd**. Beschreib. e. Apparatur z. Darst. u. Verarb. v. pyrophor. — S. Rihl, R. Fricke, 251, 405.
- Eigg., Verbrennungswärme, Beständigk. R. Fricke, S. Rihl, 251, 414.
- Eisen(III)-hydroxyd**. Dimensionen d. Primär- u. Sekundärteilchen b. kristall. — R. Fricke, G. Weitbrecht, 251, 424.
- Eisenoxyd**. Reduzierbarkeit von — m. Wasserstoff unt. Zusatz kleiner Mengen v. Fremdgasen (Cl_2 , HCl , Br_2 , HBr , SO_2 , NH_3 u. NO). K. Sedlatschek, 250, 23.
- Eisen(II,III)-oxyd**. Magnetitelektroden f. Schmelzflußelektrolyse v. Natriumsulfat. H. vom Hove, F. Müller, 250, 377.
- Eisen(III)-oxyd**. Einfl. d. Gasatmosphäre (N_2 , O_2) b. d. Herstellung v. — auf d. Oberflächenentwickl. u. Adsorptionsfähigkeit. J. A. Hedvall, T. Günther, 251, 305.
- Eisenspinell**: $CdFe_2O_4$; Änderung. d. Wärmeinhalt. u. Auftreten v. Gitterstörung. b. Bldg. v. — aus aktiven Oxyden. R. Fricke, F. Blaschke, 251, 396; 252, 118.
- Elektrolyse**. Schmelzfluß — v. Natriumsulfat; Rk. Mechanismus. H. vom Hove, F. Müller, 250, 377.
- Element 93**. Einordnung i. d. Periodische System. K. Starke, 251, 251.
- Erden, seltene**. Präparative Gewinnung v. seltenen Erdverbb. aus Gadolinit. W. Fischer u. Mitarb., 250, 72.
- Extinktionskoeffizient** v. polycycl. innerkomplex. Nickelsalz. Á. v. Kiss, R. Szabó, 252, 172.

F

- Farbindikator**. Untersuchungen an Boratschmelzen m. Hilfe d. Cr^{III}/Cr^{VI} -Indikators. Best. d. Dissoziationsgrades v. gelöst. Oxyden. H. Lux, E. Rogler, 250, 159.
- Ferrovandln**. Rasche Best. geringer Phosphormengen i. —. G. Iwantscheff, A. Meuwesen, 251, 45.
- Fluoborat**. Darst. v. $[CH_3CO]^+[BF_4]^-$; chem. u. phys. Verh. F. Seel, 250, 331.

- Fluor.** Quant. Fluor-Best. (gravimetr. u. maßanalyt.) Abtrennung durch Destillat. als $H_2[SiF_6]$. R. Geyer, 252, 42.
Fluorwasserstoff. Sdp.-Kurve d. Syst. H_2O/HF . H. Fredenhagen, E. Kerck, 252, 280.

G

- Gadolinit.** Präparative Gewinnung v. selt. Erd- u. Berylliumverbb. aus Gadolinit. W. Fischer u. Mitarb., 250, 72.
Gadolinit. Legg. m. Eisen (Fe_2Gd) u. Mangan (Mn_2Gd); Kristallstruktur. F. Endter, W. Klemm, 252, 377.
 — Legg. m. Nickel: Ni_2Gd ; Kristallstruktur. F. Endter, W. Klemm, 252, 64.
Galliumtrimethyl. Darst.; chem. Verh., Eiggg.; Additionsverbb. m. Trimethylamin $[Ga(CH_3)_3 \cdot N(CH_3)_3]$ u. Triäthylamin $[Ga(CH_3)_3 \cdot N(C_2H_5)_3]$. E. Wiberg, T. Johansen, O. Stecher, 251, 114.
Germaniumdioxid. Polymorphie d. —. R. Schwarz, E. Haschke, 252, 170.
Gold. Legg. m. Lanthan: $LaAu$, La_2Au ; Dichten. H. Bommer, E. Krose, 252, 62.
 — Legg. mit Pb, Tl; Katalyt. Zerfall d. Ameisensäuredampfes, Aktivierungswärme. G.-M. Schwab, G. Holz, 252, 205.
Gold, kolloid. Dichroismus v. —; Nachweis d. Ursachen durch Beob. i. Röntgenlicht sowie i. Übermikroskop. P. A. Thiessen, 250, 352.

H

- Hafnium.** Trennung d. — v. Aluminium. W. Fischer, M. Zumbusch, 252, 249.
Halogenoantimonate. Konst. d. Verbb. v. Typ $Me_2^I SbHal_6$. K. A. Jensen, 252, 317.
Hexacyclohexyldiplumban. Magnetismus; Best. d. Dissoz. K. A. Jensen, N. Clausen-Kaas, 250, 277.
Hydrazin-Komplexverbindungen d. Chrom(II)-jodids; $[Cr(N_2H_4)_n]J_2$, ($n = 6, 4$ u. 3). F. Hein, G. Bähr, 252, 55.

I

- Indiumjodat.** Löslichk. v. — i. Wasser u. Salpetersäure versch. Konzentrationen. F. Ensslin, 250, 199.

J

- Jod.** Herst. v. stark aktiv, hochkonz. Radiojods $^{131}_{53}J$ f. medizin.-biolog. Zwecke. O. Erbacher, M. Beck, 252, 357.
Jubiläum. Alfred Benrath z. 65. Geburtstage; Glückwunsch. 251, 221.
 — Otto Hönigschmid z. 65. Geburtstage; Glückwunsch. 251, 1.
 — Martin Heinrich Klaproth, Gedenkblatt z. s. 200. Geburtstag. P. Walden, 252, 187.
 — Carl Wilhelm Scheele. Ein Gedenkblatt z. s. 200. Geburtstage. P. Walden, 250, 230.

K

- Kallum.** Legg. m. Natrium: KNa_2 ; Kristallgitter. Einfl. geometr. Faktoren auf d. chem. Formel metall. Verbb. F. Laves, H. J. Wallbaum, 250, 110.
Kallumcalciumcarbonate: $K_2Ca(CO_3)_2$, $K_2Ca_2(CO_3)_3$; Dissoziationsdrucke; Rk. d. $K_2Ca(CO_3)_2$ m. Quarz. bzw. m. $2K_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2$, $K_2Si_2O_5$, $4K_2O \cdot CaO \cdot 10SiO_2$, $2K_2O \cdot CaO \cdot 3SiO_2$ u. $CaSiO_3$; Gleichgew., heterog., i. Syst. $K_2O/CaO/SiO_2/CO_2$; CO_2 -Drucke. C. Kröger, K. W. Illner, W. Graeser, 251, 270.
Kallumcalciumsilicate. Bldg. b. d. Einwirk. v. $K_2Ca(CO_3)_2$ u. Quarz.; Gleichgew., heterog., i. Syst. $K_2O/CaO/SiO_2/CO_2$; CO_2 -Drucke, Röntgendiagr. C. Kröger, K. W. Illner, W. Graeser, 251, 270.
Kallumcarbonat. Schmelzdiagramm d. Syst. $K_2CO_3 - CaCO_3$; Dissoziationsdrucke d. Doppelcarbonate $[K_2Ca(CO_3)_2, K_2Ca_2(CO_3)_3]$; Umsetz. m. $CaSiO_3$; Gleichgew., heterog., i. Syst. $K_2O/CaO/SiO_2/CO_2$; CO_2 -Drucke. C. Kröger, K. W. Illner, W. Graeser, 251, 270.

- Kaliumperchlorat.** Zustandsdiagr. d. Syst. $\text{KClO}_4/\text{KCl}/\text{H}_2\text{O}$. A. Benrath, 252, 86.
- Kallumchlorid.** Zustandsdiagr. d. Systst. $\text{KCl}/\text{KNO}_3/\text{H}_2\text{O}$, $\text{KCl}/\text{KClO}_4/\text{H}_2\text{O}$. A. Benrath, 252, 86.
- Kaliumfluorid.** Diffusions- u. Zähigkeitsmessungen an hochkonz. (32—48%) KF-Lsgn. O. Lamm, 250, 236.
- Kallumnitrat.** Zustandsdiagr. d. Systst. $\text{KNO}_3/\text{NaNO}_3/\text{H}_2\text{O}$, $\text{KNO}_3/\text{KCl}/\text{H}_2\text{O}$, $\text{KNO}_3/\text{K}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$. A. Benrath, 252, 86.
- Kallummefosphat.** Dispersitätsmess. a. hochmolekular. —; Untersuch. mitt. Ultrazentrifugierung, Diffusion u. Viskosität. H. Malmgren, O. Lamm, 252, 256.
- Kallumsulfat.** Zustandsdiagr. d. Syst. $\text{K}_2\text{SO}_4/\text{KNO}_3/\text{H}_2\text{O}$, Notiz üb. d. Syst. $\text{K}_2\text{SO}_4/\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$. A. Benrath, 252, 86.
- Kaliumthiochromit:** KCrS_2 ; Darst., Kristallstruktur, Magnetismus. W. Rüdorff, K. Stegemann, 251, 376.
- Kaliumpolythionate:** $\text{K}_2\text{S}_3\text{O}_6$, $\text{K}_2\text{S}_4\text{O}_6$; Darst. H. Stamm, M. Goehring, U. Feldmann, 250, 226.
- Kalorimeter** s. Apparat.
- Katalyse.** Äthylenhydrierung an Kupfer-Palladium- u. Kupfer-Platin-Legg.; Geschwindigk., Aktivierungsenergie. G. Rienäcker, E. Müller, R. Burmann, 251, 55.
- Ameisensäuredampfzerfall a. Legg. d. Silbers (m. Pd, Pt, Au, Zn, Cd, Hg, Ga, In, Tl, Sn, Pb, Sb, Bi) u. d. Goldes (m. Pb, Tl); Aktivierungswärme. G.-M. Schwab, G. Holz, 252, 205.
- Kinetik** heterog. Rkk.; Auflösungsgeschw. v. Silberhalogeniden i. wässr. Halogenwasserstoffsäuren; Erweiterung d. Theorie. W. Erber, 250, 145.
- Kobalt-Komplexverbindungen** m. Äthanol- bzw. Äthyläthanolamin; Darst. H. Brintzinger, B. Hesse, 252, 293.
- Carbaminato-pentammin- u. Carbaminato-aquo-tetrammin-Kobalt(III)-salze; Darst., Lösl., Kristallform, Konst. M. Linhard, H. Flygare, 251, 25.
- Geschwindigk. d. Umwandl. v. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]\text{Cl}_2 \rightarrow [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}]\text{Cl}_2$; Mess. d. Veränderung d. Lichtextinktion. B. Adell, 252, 272.
- v. Iminen d. Salicylaldehyds; Magnetismus. W. Klemm, K.-H. Raddatz, 250, 207.
- Natrium-Kobalt(III)-äthylendiamintetraacetat: $\text{Na}[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8)] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$; Darst., Eig., Konst. H. Brintzinger, H. Thiele, U. Müller, 251, 285.
- Natrium-Kobalt(III)-äthylendiamintetraacetat $\text{Na}[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8)] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$; Magnetismus. W. Klemm, 252, 225.
- Kobalt(II)-oxyd.** Doppelverb. aus — u. Natriumoxyd: Na_4CoO_3 , $(\text{Na}_3\text{CoO}_3?)$. G. Woltersdorf, 252, 126.
- Kohlenmonoxyd.** Rk. zw. — u. Silberoxyd. Z. Szabó, I. Soos, Z. Deák, 252, 201.
- Kohlendioxyd.** Gleichgew. - Drucke i. Syst. $\text{K}_2\text{O}/\text{CaO}/\text{SiO}_2/\text{CO}_2$. C. Kröger, K. W. Ilner, W. Graeser, 251, 270.
- Kohlensäure.** Best. d. — i. Meerwasser; Einfl. d. besond. phys. Verhältn. i. groß. Meerestiefen auf d. CO_2 -System. H. Wattenberg, 251, 71.
- Kohlenstoff.** Untersuch. z. Diamantproblem; Vers. m. Eisenschmelzen; Vers. z. direkt. Druckumwandlg. P. L. Günther, P. Geselle, W. Rebentisch, 250, 357.
- Kohlenstofftetrabromid.** Umsetzung m. Tricyclohexylblei; Rk.-Mechanismus. F. Hein, E. Nebe, W. Reimann, 251, 125.
- Kohlenstofftetrachlorid.** Umsetzung m. Tricyclohexylblei; Rk.-Mechanismus. F. Hein, E. Nebe, W. Reimann, 251, 125.
- Komplexverbindungen.** Einfluß d. Kationen- u. Anionenradius a. d. Bldg. v. Anlagerungskomplexen, untersucht a. d. Systst. Alkalimetavanadat-Alkali-halogenid. O. Schmitz-Dumont, E. Schmitz, 252, 329.
- Konst. einiger zweikern. — K. A. Jensen, R. W. Asmussen, 252, 234.
- Konduktometrische Analyse.** Best. d. amphot. Verh. einiger Sulfite bzw. Oxyde i. verflüssigt. Schwefeldioxyd d. Titration m. $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{SO}_3$. G. Jander, H. Hecht, 250, 287.
- Korrosion** v. Cadmium i. stark gepuff. Essigs.-Lsg. G. Masing, 252, 164.

- Kristallgitter v. Alkalithiochromiten** (NaCrS_2 , KCrS_2). W. Rüdorff, K. Stegmann, 251, 376.
- Auftreten v. Gitterstörungen b. Bldg. v. Cadmium-Eisenspinell aus aktiv. Oxyden. R. Fricke, F. Blaschke, 251, 396; 252, 118.
- v. CeAg u. LaAg . H. Bommer, E. Krose, 252, 62.
- v. einige gemischten Wismutoxyjodiden ($\text{Ba}_{3-3x}\text{Bi}_{3-2x}\text{O}_8\text{J}_x$, $\text{SrBi}_2\text{O}_4\text{J}_2$, CdBiO_3J , Strontium-Wismutoxyjodid m. Wechselstruktur). L. G. Sillen, E. Jörnstad, 250, 173.
- v. KNa_2 ; Einfl. geometr. Faktoren auf d. chem. Formel metall. Verbb. F. Laves, H. J. Wallbaum, 250, 110.
- v. Kupfer(II)-azid. M. Straumanis, A. Čirulis, 251, 315.
- v. Lanthanoxymolybdat. L. G. Sillén, K. Lundborg, 252, 2.
- d. Legg. Fe_2Gd u. Mn_2Gd . F. Endter, W. Klemm, 252, 377.
- v. Natriummonoboratdihydrat. H. Menzel, H. Schulz, 251, 167.
- v. Nickelnitrid (Ni_3N). R. Juza, W. Sachze, 251, 201.
- v. Nickeltelluriden (Syst. NiTe-NiTe_2). W. Klemm, N. Fratini, 251, 222.
- Struktur v. Ni_2Gd . F. Endter, W. Klemm, 252, 64.
- Teilchengrößenbest. a. Eisenhydroxyden. Vgl. m. übermikroskop. Untersuch. R. Fricke, G. Weitbrecht, 251, 424.
- v. tri- u. tetrameren Phosphornitrilbromiden, Raumgruppe. H. Bode, 252, 113.
- v. Vanadin-Mischkrist. m. Sauerstoff; Existenzbereich d. VO-Phase u. Übergang z. V_2O_5 -Phase. W. Klemm, L. Grimm, 250, 42.
- v. $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n < 1$). O. Glemser, H. Sauer, 252, 144.
- Kupfer**. Atomgew.; Neubest. durch Analyse v. Kupfer(I)-chlorid. O. Hönigschmid, T. Johannsen, 252, 364.
- Leg. m. Lanthan (LaCu , LaCu_2); Dichten. H. Bommer, E. Krose, 252, 62.
- Legg. m. Palladium u. Platin als Katalysatoren d. Äthylenhydrierung; Geschwindigk., Aktivierungsenergie. G. Rienäcker, E. Müller, R. Burman, 251, 55.
- Kupfer-Komplexverbindungen** m. Äthyläthanolamin; Darst. H. Brintzinger, B. Hesse, 252, 293.
- Anlagerungsverbindungen (Cuprate) d. Kupfer(II)-azids m. Element. d. 1. u. 2. Gruppe d. Per. Syst.; Darst., Eigg. M. Straumanis, A. Čirulis, 252, 121.
- Anlagerungsverbb. (Cuprate) d. Kupfer(II)-azids. v. Typ. $\text{Me}^I[\text{Cu}(\text{N}_3)_4]$, $\text{Me}_2^I[\text{Cu}(\text{N}_3)_4]$, $\text{Me}^I[\text{Cu}(\text{N}_3)_3]$, $\text{Me}^I[(\text{N}_3)_2\text{CuN}_3\text{Cu}(\text{N}_3)_2]$; Darst., Eigg. M. Straumanis, A. Čirulis, 252, 9.
- Anlagerungsverb.-Nichtelektrolyte d. Kupfer(II)-azids: $[(\text{N}_3)_2\text{Cu}(\text{X})_2]$, $\text{X} = \text{NH}_2$, CH_3NH_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$, $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$, $\text{iso-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$, $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$; $[(\text{N}_3)_2\text{Cu}(\text{Y})]$, $\text{Y} = \text{en}$, pn , $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{ClNH}_2$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{BrNH}_2$; $[(\text{N}_3)_2\text{Cu} \cdot \text{H}_2\text{NCH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{Cu}(\text{N}_3)_2]$; Darst., Eigg. A. Čirulis, M. Straumanis, 251, 341.
- Einlagerungsverbb. d. Kupfer(II)-azids: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{N}_3)_2$, $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_4](\text{N}_3)_2$, $[\text{Cu}(\text{en})_2](\text{N}_3)_2$, $[\text{Cu}(\text{pn})_2](\text{N}_3)_2$; Darst., Eigg. M. Straumanis, A. Čirulis, 251, 335.
- Kupfer(I)-azid**. Lösl. v. — i. Wasser u. 2% NH_3 . M. Straumanis, A. Čirulis, 251, 315.
- Kupfer(II)-azid**. Darst., Bldg.-Mechanism., Farbe, Kristallform, Kristallgitter, Dichte, explosive u. chem. Eigg., Lösl. i. Wasser u. 2% NH_3 . M. Straumanis, A. Čirulis, 251, 315.
- Kupfer(II)-azide, basische**: $\text{Cu}(\text{OH})\text{N}_3$, $\text{Cu}(\text{N}_3)_2 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$; Darst., Eigg. A. Čirulis, M. Straumanis, 251, 332.
- Kupfer(II)-oxyd**. Doppelverbb. aus — u. Natriumoxyd: Na_4CuO_3 , (Na_2CuO_2 ?), ($\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$?). G. Woltersdorf, 252, 126.
- L**
- Lanthan**. Legg. m. Kupfer (LaCu , LaCu_2), Silber (LaAg , LaAg_2 , LaAg_3) u. Gold (LaAu , La_2Au); Dichten, Gitterkonst. v. LaAg . H. Bommer, E. Krose, 252, 62.
- Raumchem. Verh. d. — i. intermetall. Verbb. W. Klemm, H. Bommer, F. Endter, E. Krose, 252, 67.
- Lanthan-äthylendiamintetraacetat**: $\text{LaH}(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8)$; Darst., Eigg., Konst. H. Brintzinger, H. Thiele, U. Müller, 251, 285.

- Lanthanoxymolybdat.** Kristallstruktur. L. G. Sillén, K. Lundborg, 252, 2.
Leitvermögen, elektrisches i. flüssig. SO_2 v. Chloroantimonaten: $\text{K}[\text{SbCl}_6]$, $\text{NO}[\text{SbCl}_6]$, $\text{CH}_3\text{CO}[\text{SbCl}_6]$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}[\text{SbCl}_6]$, $\text{SO}[\text{SbCl}_6]$ u. Säurechloriden: NOCl , CH_3COCl , $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$, SOCl_2 . F. Seel, 252, 24.
 — v. Wolframoxyden. O. Glemser, H. Sauer, 252, 144.
Lichtabsorption. Änderung b. d. Umwandl.: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]\text{Cl}_2 \rightarrow [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}]\text{Cl}_2$. B. Adell, 252, 272.
 — Mechanism. d. — v. polycycl. innerkomplex. Nickelsalz. Á. v. Kiss, R. Szabó, 252, 172.
 — v. Tricyclohexylblei. F. Hein, E. Nebe, W. Reimann, 251, 125.
Lösungswärme, s. Wärmetönung d. Lsg.

M

- Magnesiumsulfid.** Best. d. Bldg.-Wärme. H. v. Wartenberg, 252, 136.
Magnetismus v. Alkalithiochromiten (NaCrS_2 , KCrS_2). W. Rüdorff, K. Stegemann, 251, 376.
 — v. Calciumtetroxyd. P. Ehrlich, 252, 370.
 — einiger innerer Eisen-, Kobalt- u. Nickelkomplexe v. Iminen d. Salicylaldehyds. W. Klemm, K.-H. Raddatz, 250, 207.
 — einiger Salze d. Äthylendiamintetraessigsäure m. Cr, Fe, Co. W. Klemm, 252, 225.
 — v. Hexacyclohexyldiplumban u. Diphenylzinn. K. A. Jensen, N. Clauson-Kaas, 250, 277.
 — v. K_2ReJ_6 . K. A. Jensen, 252, 317.
 — Nachtrag z. d. Mitt. üb. Ionendiamagnetismus I und II. W. Klemm, 250, 223.
 — d. Nickelkomplexe d. Nitriloessigsäure u. d. Äthylendiamintetraessigsäure. W. Klemm, K.-H. Raddatz, 250, 204.
 — v. Nickelmerkaptiden. K. A. Jensen, 252, 227.
 — v. Nickeltelluriden (Syst. NiTe-NiTe_2). W. Klemm, N. Fratini, 251, 222.
Mangan. Leg. m. Gadolinium (Mn_2Gd); Kristallstruktur. F. Endter, W. Klemm, 252, 377.
Meerwasser. Gehalt d. — an Spurenelementen. H. Wattenberg, 251, 86.
 — Löslichk. u. analyt. Best. v. Gasen (N_2 , O_2 , CO_2 , Edelgasen) i. —; Verteilung d. Gase i. versch. Tiefen d. Weltmeeres u. ihre Ursachen. H. Wattenberg, 251, 71.
Merkaptide d. Nickels: $\text{Ni}(\text{SR})_2$; Magnetismus, Konst. K. A. Jensen, 252, 227.
Metalle, kolloide. Dichroismus v. —; Nachweis d. Ursachen durch Beob. i. Röntgenlicht sowie i. Übermikroskop. P. A. Thiessen, 250, 352.
Molvolumen. Sonderstellg. d. Cers u. Inkrement. d. Lanthans i. intermetall. Verbb.; Abweichend. Verh. v. d. Additiv. d. Inkrement. b. nickel- u. kobalthalt. Verbb. W. Klemm, H. Bommer, F. Endter, E. Krose, 252, 67.
Oxymolybdat. Kristallstruktur. v. Lanthanoxymolybdat. L. G. Sillén, K. Lundborg, 252, 2.

N

- Nachruf** f. Wilhelm Biltz, 252, 185.
 — f. Wilhelm Jander, 250, 121.
 β -Naphthol. Rk. m. TiCl_4 . H. Funk, E. Rogler, 252, 323.
Natrium. Einwirk. v. — auf geschmolz. Natriumsulfat. H. vom Hove, F. Müller, 250, 377.
 — Leg. m. Kalium: KNa_2 ; Kristallgitter, Einfl. geometr. Faktoren auf d. chem. Formel metall. Verbb. F. Laves, H. J. Wallbaum, 250, 110.
Natriummonoborathydrate: $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaBO}_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$; Darst. Dichte; Kristallform, isobarer Abbau, Konst. H. Menzel, H. Schulz, 251, 167.
Natriumchlorid. Zustandsdiagramm d. Syst. $\text{NaCl}/\text{NaNO}_3/\text{H}_2\text{O}$. A. Benrath, 252, 86.
Natriumnitrat. Zustandsdiagr. d. Systet. $\text{NaNO}_3/\text{KNO}_3/\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaNO}_3/\text{NaCl}/\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaNO}_3/\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$. A. Benrath, 252, 86.

- Natriumoxyd.** Doppelverb. aus — u. zweiwert. Oxyden d. Manganidenelemente: Na_4CoO_3 , (Na_2CoO_2 ?); Na_2NiO_2 , ($\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{O}_3$?); Na_4CuO_3 , (Na_2CuO_2 ?), ($\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$?); Na_2ZnO_2 , (Na_2ZnO_2 ?). G. Woltersdorf, 252, 126.
- Natriummetaphosphat.** Darst. u. Eigg. d. Kurrol'schen —. H. Huber, K. Klumpner, 251, 213.
- Natriumsulfat.** Schmelzflußelektrolyse v. —; Rk.-Mechanismus; Einwirk. v. Na auf geschmolz. Na_2SO_4 . H. vom Hove, F. Müller, 250, 377.
- Zustandsdiagramm d. Syst. $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{NaNO}_3/\text{H}_2\text{O}$, Notiz über d. System $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$. A. Benrath, 252, 86.
- Natriumthiochromit:** NaCrS_2 ; Darst., Kristallstruktur, Magnetismus. W. Rüdorff, K. Stegemann, 251, 376.
- Neodym-äthylendiamintetraacetat:** $\text{NdH}(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8)$; Darst., Eigg., Konst. H. Brintzinger, H. Thiele, U. Müller, 251, 285.
- Nickel.** Leg. m. Gadolinium (Ni_5Gd); Kristallstruktur. F. Endter, W. Klemm, 252, 64.
- Löslichk. v. Stickstoff i. — i. fest. Zustand. R. Juza, W. Sachsze, 251, 201.
- Nickel-Komplexverbindungen** m. Äthyldiäthanolamin; Darst. H. Brintzinger, B. Hesse, 252, 293.
- v. Iminen, d. Salicylaldehyds; Magnetismus. W. Klemm, K.-H. Raddatz, 250, 207.
- Lichtabsorpt. v. polycyclisch. innerkomplex. Verb. Struktur, Mechanism. d. Lichtabsorpt. A. v. Kiss, R. Szabó, 252, 172.
- Nickeläthylendiamintetraessigsäure.** Magnetismus. W. Klemm, K.-H. Raddatz, 250, 204.
- Nickelmerkaptide:** $\text{Ni}(\text{SR})_2$; Magnetismus, Konst. K. A. Jensen, 252, 227.
- Nickelnitrid:** Ni_3N ; Darst., Analyse, chem. Verh. therm. Beständigk., Dichte, Kristallgitter, Phasenbreite. R. Juza, W. Sachsze, 251, 201.
- Nickeldinitrilotriessigsäure.** Magnetismus. W. Klemm, K.-H. Raddatz, 250, 204.
- Nickeloxyd.** Doppelverb. aus — u. Natriumoxyd: Na_2NiO_2 , ($\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{O}_3$?). G. Woltersdorf, 252, 126.
- Nickeltelluride.** Untersuch. d. Syst. $\text{NiTe}/\text{NiTe}_2$; Darst., Kristallgitter, Dichte, Magnetismus. W. Klemm, N. Fratini, 251, 222.
- „Nitrose Gase“. Analysenverf. z. Best. v. — i. Luft. K. Beyer, 250, 321.
- Nitrosylchloroantimonat(V):** $\text{NO}[\text{SbCl}_6]$; Leitfähigk. i. flüss. SO_2 ; Vgl. m. Carbon-säureradikalsalzen. F. Seel, 252, 24.

O

- Oxyde.** Best. d. Sauerstoffgehaltes i. anorg. —. H. v. Wartenberg, 251, 161.

P

- Palladium.** Legg. m. Kupfer als Katalysatoren d. Äthylenhydrierung; Geschwindigk., Aktivierungsenergie. G. Rienäcker, E. Müller, R. Burmann, 251, 55.
- Phenol.** Rk. v. Metallhalogeniden (BeCl_2 , AlCl_3 , AlBr_3 , TiCl_4 , ZrCl_4 , ThCl_4). Eigg. H. Funk, E. Rogler, 252, 323.
- Metaphosphat.** Darst. u. Eigg. d. Kurrol'schen Natriummetaphosphats. H. Huber, K. Klumpner, 251, 213.
- Dispersitätsmessungen an Kalium —. H. Malmgren, O. Lamm, 252, 256.
- Phosphor.** Darst. u. Stabilitätsverhältnisse v. schwarzem Phosphor. P. L. Günther, P. Geselle, W. Rebentisch, 250, 373.
- Rasche Best. geringer — mengen i. Ferrovanadin. G. Iwantscheff, A. Meuwesen, 251, 45.
- Phosphornitrilbromid.** Darst. d. tri- u. tetrameren —; Kristallform, Raumgruppen. H. Bode, 252, 113.
- Phosphorwasserstoff.** Analyt. Best. durch Absorption i. HgCl_2 -Lsg. u. Oxydation d. gebild. Verb. durch Jod-Lsg. K. Beyer, 250, 312.
- Platin.** Legg. m. Kupfer als Katalysatoren d. Äthylenhydrierung; Geschwindigk., Aktivierungsenergie. G. Rienäcker, E. Müller, R. Burmann, 251, 55.
- Polymorphie** d. Germaniumdioxyds. R. Schwarz, E. Haschke, 252, 170.
- Pyridinjodchlorid.** Best. d. Konst. m. Hilfe v. Dipolmess. K. A. Jensen, 250, 257.

R

- Radiojod.** Herst. e. stark aktiv. hochkonz. Radiojods $^{131}_{53}\text{J}$ f. medizin.-biolog. Zwecke. O. Erbacher, M. Beck, 252, 357.
- Raman-Spektrum** v. Antimonpentachlorid; Konst. K. A. Jensen, 250, 257.
- v. Dimethylnitrosamin; Konst. J. M. G. Barredo, J. Goubeau, 251, 2.
- Raumchemie** d. seltenen Erden i. intermetall. Verbindgg. W. Klemm, H. Bommer, F. Endter, E. Krose, 252, 67.
- Hexajodorthenat:** K_2ReJ_6 ; Magnetismus. K. A. Jensen, 252, 317.
- Rhodiumcarbonyl:** $[\text{Rh}(\text{CO})_4]_2$, $[\text{Rh}(\text{CO})_3]_2$, $\text{Rh}_4(\text{CO})_{11}$; Darst., Analyse, Eiggg., Konst. H. Lagally, 251, 96.
- Rhodiumcarbonylhalogenide:** $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$, $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Br}]_2$, $\text{Rh}(\text{CO})_3\text{J}$; Darst., Analyse, chem. Verh., Eiggg., Konst. H. Lagally, 251, 96.
- Rhodiumcarbonylwasserstoff:** RhHCO ; Darst., Analyse, Eiggg. H. Lagally, 251, 96.
- Rostgeschwindigkeit** v. gefritteten Eisenpulvern i. Abhängigk. v. d. Vorerhitzungstemperatur. G. F. Hüttig, K. Arnestad, 250, 1.

S

- Salicylate.** Darst., Analyse u. Löslichk. b. 22° d. Co-, Ni-, Zn-, Cd-, Pb- u. Ag-Salicylate. H. Schäfer, 250, 96.
- Salicylborate.** Darst. d. Li-, K-, Mg-, Zn-, Co- u. Ni-Salze d. Monosalicylborsäure u. d. Na-, Ba- u. Cd-Salze d. Disalicyltriborsäure; Eiggg. H. Schäfer, 250, 96.
- Gleichgewichtskonst. v. Mono- u. Disalicylborat; Abhängigkeit d. Bldg. v. pH . H. Schäfer, 250, 82.
- Sauerstoff.** Best. v. — i. anorg. Substanzen. H. v. Wartenberg, 251, 161.
- Schmelzdiagramm** d. Syst. Bleisulfid-Bleioxyd. E. J. Kohlmeyer, W. Monzer, 252, 74.
- Wasserreicher Teil d. Syst. $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_2/\text{H}_2\text{O}$. W. Fischer, E. Burger, 251, 355.
- Schwefel.** Reinigung v. —. H. v. Wartenberg, 251, 166.
- Schwefelchloride:** S_2Cl_2 , SCl_2 ; Hydrolyse b. verschied. H^+ -Konzentration; Umsetzungen m. schwefliger Säure u. m. Thioschwefelsäure. M. Goehring, H. Stamm, U. Feldmann, 250, 56.
- Schwefeldioxyd.** Dampfdruck v. — b. Rkk. v. Bleisulfid m. Bleioxyd bzw. sulfat. E. J. Kohlmeyer, W. Monzer, 252, 74.
- flüssig; amphoter. Verh. einig. Sulfite bzw. Oxyde i. —. G. Jander, H. Hecht, 250, 287.
- flüssig; Leitfähigkeitsmess. a. $[\text{CH}_3\text{CO}]^+[\text{BF}_4]^-$ i. —. F. Seel, 250, 331.
- flüssig; Leitfähigk. v. Säurechloriden: NOCl , CH_3COCl , $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$, SOCl_2 u. Chloroantimonaten: $\text{K}[\text{SbCl}_6]$, $\text{NO}[\text{SbCl}_6]$, $\text{CH}_3\text{CO}[\text{SbCl}_6]$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}[\text{SbCl}_6]$, $\text{SO}[\text{SbCl}_6]_2$. F. Seel, 252, 24.
- flüssig; Verh. v. $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{S}_2\text{O}_8$, $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{S}_2\text{O}_3$, $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{SbCl}_6$ i. flüss. SO_2 . G. Jander, H. Hecht, 250, 304.
- Thioschwefelsäure.** Umsetzung zw. — u. Schwefelchloriden (S_2Cl_2 , SCl_2). M. Goehring, H. Stamm, U. Feldmann, 250, 56.
- Schweflige Säure.** Umsetzung zw. — u. Schwefelchloriden (S_2Cl_2 , SCl_2). M. Goehring, H. Stamm, U. Feldmann, 250, 56.
- Sedimentation** v. hochmolekulare Kaliummetaphosphat. i. NaCNS -Lsg.; Untersuch. m. Ultrazentrifuge. H. Malngren, O. Lamm, 252, 256.
- Selen.** Mikrobest. v. —; Mikroanalyt. Trennung v. Tellur. F. Hecht, L. John, 251, 14.
- Seltene Erden.** s. Erden, seltene.
- Silber.** Legg. m. Lanthan (LaAg , LaAg_2 , LaAg_3) u. Cer (CeAg); Dichten; Gitterkonst. v. LaAg , CeAg . H. Bommer, E. Krose, 252, 62.
- Legg. m. Pd, Pt, Au, Zn, Cd, Hg, Ga, In, Tl, Sn, Pb, Sb, Bi; Katalyt. Zerfall d. Ameisensäuredampfes, Aktivierungswärme. G.-M. Schwab, G. Holz, 252, 205.
- Silber, kolloid.** Dichroismus v. —; Nachweis d. Ursachen durch Beob. i. Röntgenlicht sowie i. Übermikroskop. P. A. Thiessen, 250, 352.
- Silberhalogenide.** Auflösungsgeschw. v. — b. d. Auflösg. i. wässr. Halogenwasserstoffsäuren; theor. Betrachtgg. W. Erber, 250, 145.

- Silberoxyd. Rk. zw. — u. Kohlenoxyd. Z. Szabó, I. Soos, Z. Deák, 252, 201.
 Stickstoff. Löslichk. v. — i. Nickel i. fest. Zustand. R. Juza, W. Sachsze, 251, 201.
 Sulfoxylsäure als Zwischenprodukt b. d. Wackenroderschen Umsetzung.
 M. Goehring, H. Stamm, U. Feldmann, 250, 56.
 System, binäres. $\text{NaBO}_2/\text{H}_2\text{O}$; isobarer Abbau. H. Menzel, H. Schulz, 251, 167.
 — Sdp.-Kurve d. Syst. $\text{H}_2\text{O}/\text{HF}$. H. Fredenhagen, E. Kerck, 252, 280.
 System, ternäres. Verhalt. d. Syst. $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_3/\text{H}_2\text{O}$ b. tieferen Temp.; Schmelz-
 diagramm. W. Fischer, E. Burger, 251, 355.
 — Zustandsdiagramm d. Systat. $\text{KNO}_3/\text{NaNO}_3/\text{H}_2\text{O}$, $\text{KNO}_3/\text{KCl}/\text{H}_2\text{O}$,
 $\text{NaCl}/\text{NaNO}_3/\text{H}_2\text{O}$, $\text{KCl}/\text{KClO}_4/\text{H}_2\text{O}$, $\text{KNO}_3/\text{K}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaNO}_3/\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$;
 Notiz üb. d. System $\text{K}_2\text{SO}_4/\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$. A. Benrath, 252, 86.

T

- Teilechengrößenbestimmung. s. Kristallgitter.
 Tellur. Mikrobest. v. —; Mikroanalyt. Trennung v. Selen m. Hexamethylen-
 tetramin. F. Hecht, L. John, 251, 14.
 Tellurfetrachlorid. Best. d. Dipolmomentes. K. A. Jensen, 250, 245.
 Tellurtrioxyd. Darst., Eigg., Dichte, reversib. Umsetz. $\text{H}_4\text{TeO}_6 \rightleftharpoons \text{TeO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$.
 E. Montignie, 252, 111.
 Tetramethylammoniumhexasulfid. Darst., Eigg. H. Kobs, 252, 119.
 Tetramethylammoniumthiosulfat. Darst., Eigg. H. Kobs, 252, 119.
 Tetramethylammoniumsulfid z. Best. d. amphot. Verh. einiger Sulfite bzw. Oxyde i.
 verflüssigt. Schwefeldioxyd. G. Jander, H. Hecht, 250, 287.
 Tetramethylammoniumverbindungen, (wasserfrei): $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{S}_2\text{O}_8$, $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_3\text{S}_2\text{O}_8$,
 $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{SbCl}_6$; Darst., Analyse, Verhalt. i. flüss. Schwefeldioxyd. G. Jan-
 der, H. Hecht, 250, 304.
 Thiochromite: NaCrS_2 , KCrS_2 ; Darst., Kristallstruktur, Magnetismus.
 W. Rüdorff, K. Stegemann, 251, 376.
 Polythionate. Darst. v. $\text{K}_2\text{S}_3\text{O}_8$ u. $\text{K}_2\text{S}_4\text{O}_8$. H. Stamm, M. Goehring, U. Feld-
 mann, 250, 226.
 Thionylechloroantimonat(V): $\text{SO}[\text{SbCl}_6]_2$; Leitfähigk. i. flüss. SO_2 . F. Seel, 252,
 24.
 Thioschwefelsäure. Umsetzung zw. — u. Schwefelchloriden (S_2Cl_2 , SCl_2).
 M. Goehring, H. Stamm, U. Feldmann, 250, 56.
 Thorium-Komplexverbindungen m. Äthanol bzw. Äthyläthanolamin; Darst.
 H. Brintzinger, B. Hesse, 252, 293.
 Thorium-äthylendiamintetraacetat: $\text{Th}(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_6) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; Darst., Eigg. Konst.
 H. Brintzinger, H. Thiele, U. Müller, 251, 285.
 Triäthylamin. Additionsverb. m. Galliumtrimethyl $[\text{Ga}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]$; Eigg.
 E. Wiberg, T. Johannsen, O. Stecher, 251, 114.
 Tricyclohexylblei. Darst., Eigg.; Autoxydation d. —; Einwirk. v. — auf orga-
 nische Halogenide (CCl_4 , CBr_4), Rk.-Mechanismus. F. Hein, E. Nebe,
 W. Reimann, 251, 125.
 Trimethylamin. Additionsverb. m. Galliumtrimethyl $[\text{Ga}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3]$; Eigg.
 E. Wiberg, T. Johannsen, O. Stecher, 251, 114.
 Triphenylarsindichlorid. Best. d. Konst. m. Hilfe v. Dipolmess. K. A. Jensen,
 250, 257.
 Triphenylarsinoxyd u. -hydroxychlorid. Best. d. Konst. m. Hilfe v. Dipolmess.
 K. A. Jensen, 250, 268.
 Triphenylphosphinoxyd, -sulfid u. -selenid. Best. d. Konst. m. Hilfe v. Dipolmess.
 K. A. Jensen, 250, 268.
 Triphenylphosphin-phenyllimid. Best. d. Konst. m. Hilfe v. Dipolmess. K. A. Jen-
 sen, 250, 268.
 Triphenylstibindichlorid u. -hydroxyd. Best. d. Konst. m. Hilfe v. Dipolmess.
 K. A. Jensen, 250, 257.
 Triphenylwismutdichlorid u. -nitrat. Best. d. Konst. m. Hilfe v. Dipolmess.
 K. A. Jensen, 250, 257.
 Tri-p-tolylstibinoxyd, -hydroxychlorid u. -sulfid. Best. d. Konst. Dipolmess.
 K. A. Jensen, 250, 268.

U

- Übermikroskop.** Untersuch. v. Eisen(III)-hydroxyden. R. Fricke, G. Weitbrecht, 251, 424.
- Uran X.** Herstell. e. trägerfreien —. O. Erbacher, W. Herr, M. Wiedemann, 252, 282.
- Uran(IV)-äthylendiamintetraacetat:** $U(C_{10}H_{12}N_2O_4) \cdot 2H_2O$; Darst., Eigg., Konst. H. Brintzinger, H. Thiele, U. Müller, 251, 285.
- Uranpentachlorid.** Darst. u. Untersuch. d. Beständigk.; Abbau i. Hochvakuum u. i. Stickstoff; Zersetzungsdruck, Dampfdruck. H. Martin, K. H. Eldau, 251, 295.

V

- Alkalimetavanadat.** Systst. m. Alkalifluoriden u. -chloriden; Abschätzung d. Bldgs.-energie v. Anlagerungskomplexsalzen. O. Schmitz-Dumont, E. Schmitz, 252, 329.
- Vanadin.** Lösg. v. Sauerstoff i. Vanadin; deren Darst., Kristallgitter, Flüchtigkeit. W. Klemm, L. Grimm, 250, 42.
- Vanadin(II)-oxyd.** Existenzbereich; Kristallgitter, Übergang z. V_2O_3 -Phase. W. Klemm, L. Grimm, 250, 42.
- Vanadin(V)-oxyd.** Sauerstoffabbau b. Anwesenheit v. SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO u. MnO sowie v. Calciumsilikaten u. Aluminaten; Kristallgitter v. $CaVO_3$. J. Klärting, 252, 190.
- Verbrennungswärme** s. Wärmetönung d. Verbrennung.
- Viskosität** v. hochmolekular. Kaliummetaphosphat. i. Lsg., v. Natriumtrimetaphosphat. H. Malmgren, O. Lamm, 252, 256.

W

- Wärmeinhalt.** Änderung d. — b. Bldg. v. Cadmium-Eisenspinell aus aktiv. Oxyden. R. Fricke, F. Blaschke, 251, 396; 252, 118.
- Wärmetönung** d. Bldg. v. Beryllium-, Magnesium- u. Calciumsulfid. H. v. Wartenberg, 252, 136.
- d. Lsg. v. Antimontrisulfiden i. $\frac{3}{4}$ n. Na_2S -Lsg. Kristallisationswärme v. Sb_2S_3 . R. Fricke, E. Dönges, 250, 202.
- d. Verbrennung v. Eisen(II)-hydroxyd. R. Fricke, S. Rühl, 251, 414.
- Wertigkeit.** Statistik d. —. A. Janek, 252, 354.
- Wismutoxyjodide** (gemischte): $Ba_{3-3x}Bi_{2-2x}O_5J_2$, $SrBi_3O_4J_3$, $CdBi_3O_4J_3$; Darst., Analyse, Kristallgitter. L. G. Sillén, E. Jörnstad, 250, 173.
- Wolframblau.** Formulierung d. —. O. Glemser, H. Sauer, 252, 160.
- Wolframoxyde.** Phasenverhält. i. Syst. Wolframtrioxyd-Wolfram; Röntgendiagr., Dichte, elektr. Widerstand; Red. v. WO_3 m. H_2 bzw. H_2/H_2O -Gemisch. O. Glemser, H. Sauer, 252, 144.
- Wolframsäure,** Red. v. $H_2WO_4 \rightarrow WO_3 \cdot nH_2$ ($n < 1$). O. Glemser, H. Sauer, 252, 144.

Z

- Zähigkeitsmessung** an hochkonz. (32–48%) Kaliumfluorid-Lsgn. O. Lamm, 250, 236.
- Zeolith.** Bindung d. Wassers i. —; Best. m. dielektr. Meth.; Vgl. m. Oxydhydraten. O. Glemser, 252, 305.
- Zersetzung** (thermische) v. $CaSO_4$ i. Ggw. v. SiO_2 b. 1100° i. Luft, SO_2 , N_2 , O_2 u. Wasserdampf. F. v. Bischoff, 250, 10.
- Zink-Komplexverbindung** m. Äthyläthanolamin; Darst. H. Brintzinger, B. Hesse, 252, 293.
- Zinkoxyd.** Doppelverbb. aus — u. Natriumoxyd: Na_4ZnO_4 , (Na_2ZnO_2 ?). G. Woltersdorf, 252, 126.
- Zinn-Komplexverbindung** m. Triäthanolamin; Darst. H. Brintzinger, B. Hesse, 252, 293.

Zinnverbindung, metallorganisch: $(C_6H_5)_3Sn$; Magnetismus, Dipolmoment, Konst.
K. A. Jensen, N. Clauson-Kaas, 250, 277.

Zirkonium. Trennung d. — v. Aluminium. W. Fischer, M. Zumbusch, 252, 249.

Zustandsdiagramm s. auch Schmelzdiagramm.

Zustandsdiagramm der Systeme $KNO_3/NaNO_3/H_2O$, $KNO_3/KCl/H_2O$,
 $NaCl/NaNO_3/H_2O$, $KCl/KClO_4/H_2O$, $KNO_3/K_2SO_4/H_2O$, $NaNO_3/Na_2SO_4/H_2O$.
A. Benrath, 252, 86.

Zeitschrift für anorganische Chemie

Gegründet von Gerhard Krüss, erweitert von Gustav Tammann

Im Auftrage der Deutschen Chemischen Gesellschaft

Arbeitskreis im NSBDT

herausgegeben von

R. Fricke

STUTTGART

W. Hieber

MÜNCHEN

U. Hofmann

WIEN

W. Klemm

DANZIG-LANGFUHR

R. Schwarz

KÖNIGSBERG/PR.



JOHANN AMBROSIUS BARTH | VERLAG | LEIPZIG

Ausgegeben im November 1944

Z. anorg. Chem.

Dieses Heft enthält das alphabetische Autoren- und Sachregister für die Bände 250-252. Bibliotheken, die Einbandkosten sparen wollen, werden gut tun, immer 3 Bände mit dem dazugehörigen Register zusammen binden zu lassen.

Inhalt

Den Arbeiten ist in Klammern das Datum des Einlaufes bei der Redaktion beigelegt.

	Seite
OSKAR GLEMBER-Aachen: Die Bindung des Wassers in Zeolithen. Mit 8 Abbildungen. (13. Oktober 1943.)	303
K. A. JENSEN-Kopenhagen: Über die Konstitution der Verbindungen vom Typus Me_3SbHal_3 . (Mit einer Notiz über den Magnetismus von K_2FeJ_6 .) (7. August 1943.)	317
G. M. SCHWARZ, G. SEHWERT u. H. JUNGNIKKEL-Piräus-Berlin: Über die alkalische Reaktion der Aluminiumoxyde und die Adsorptionsanalyse mit Aluminiumoxyd. (21. März 1944.)	321
H. FUNKE und E. ROJLER-München: Über die Reaktion einiger Metallchloride mit Phenol und β -Naphthol. (2. Oktober 1943.)	323
O. SCHMITZ-DUMONT und ERIKA SCHMITZ-Bonn: Einfluß des Kationen- und Anionenradius auf die Bildung von Anlagerungskomplexen, untersucht an den Systemen Alkalimetavanadat-Alkalihalogenid. Mit 12 Abbildungen. (2. November 1943.)	329
A. JANEK-Riga (Lettland): Zur Statistik der Wertigkeiten. Mit 2 Abbildungen. (2. November 1943.)	354
OTTO ERBACHER und MARIA BECK-Berlin-Dahlem: Herstellung eines stark aktiven, hochkonzentrierten Radiojods ^{131}I für medizinisch-biologische Zwecke. Mit 1 Abbildung. (10. November 1943.)	357
O. HÖNIGSCHMID und TH. JOHANNSEN-München: Das Atomgewicht des Kupfers. (7. Januar 1944.)	364
PAUL EHRLICH-Danzig-Langfuhr: Magnetisches Verhalten des Calciumtetroxydes. Mit 1 Abbildung. (23. November 1943.)	370
FRIEDRICH ENDTER und WILHELM KLEMM-Danzig-Langfuhr: Die Kristallstrukturen von Fe_2Gd und Mn_2Gd . (18. Januar 1944.)	377
Register für die Bände 250, 251, 252.	381

HALDENWANGER LABORATORIUMS- PORZELLAN

SPORZELLANMANUFAKTUR

W. HALDENWANGER, BERLIN-SPANDAU

**Sauerstoff-Gasschutzgeräte
Gasmasken und Atemfilter**

Drägerwerk Lübeck



HEINZ GEUE
LEIPZIG - C1 - LESSINGSTRASSE 10
Laboratoriums-Bedarf

Einsendung der Manuskripte erbat an Professor Dr. R. Frick, Stuttgart, Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule oder an Professor Dr. W. Klemm, Danzig-Langfuhr, Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule.

Sonderdrucke : Von jeder Arbeit liefert der Verlag 75 Sonderabzüge kostenlos.

Bezugsbedingungen : 1944 erscheinen die Bände 252 Heft 4/5 und 253 Bezugspreis je Band zu 6 Heften, die zwanglos ausgegeben werden RM. 20,—. (Inländische Bezahler, sowie Mitglieder der Deutschen Bunsengesellschaft und der Deutschen Chemischen Gesellschaft im Inland RM. 13,60, im Ausland RM. 15,—.) Porto: Inland RM. —,60, Ausland RM. —,80. Die Zeitschrift kann durch jede Buchhandlung, in Ausnahmefällen auch durch den Verlag bezogen werden.



MARS-LUMOGRAPH
heute nur für die Zeichnung.
Für den allgemeinen Gebrauch
STAEDTLER-
Tradition
Blei- und Kopier.



STAEDTLER-MARS



*Der fortschrittliche
Chemiker verwendet
sie mit Vorliebe*

*Zu haben
in allen Fachgeschäften
Preisliste auf Wunsch*

ROSENTHAL-PORZELLAN
Abhängigkeitschaft - A.M. C. Meißner und Sohn, Meißner, Ostpreußen



STAATLICH BERLIN

STAATLICHE PORZELLAN
MANUFAKTUR BERLIN

ATMUNGSSCHUTZGERÄTE / GASSCHUTZ
 BELÜFTUNGEN / GASGLÜHKÖRPER
 SELTENE ERDEN / THORIUM / ZIRKON
 NACHSTRICH / BLENDSCHUTZGLAS
 RADIOAKTIVE STOFFE / RONTGEN
 KATHODEN / LEUCHTFARBEN
 KAMERAD / ZAHNPFLEGE

AUERGESELLSCHAFT A. G.

FLEXOLITH

Filter und Diafragmen

WILHELM SCHULER

G. M. B. H.

EISENBERG-PFALZ

FILTERSTEINFABRIK

